

UNIVERSITÉ DE PARIS

FACULTÉ DE PHARMACIE

Année 1930-1931

N° 17

**CONTRIBUTION à l'ETUDE de la GRAINE,
du TOURTEAU et de l'HUILE de LIN**

THÈSE

pour l'obtention du Diplôme de Docteur de l'Université de Paris
(PHARMACIE)

présentée et soutenue le 21 Mai 1931

PAR

Louis BESQUEUT

Pharmacien
Lauréat de la Faculté

JURY { MM. PERROT, professeur, président.
GORIS, professeur, assesseur.
R. FABRE, agrégé, —

LYON

BOSC Frères, M. et L. RIOU

IMPRIMEURS-ÉDITEURS

—
1931

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA GRAINE,
DU TOURTEAU ET DE L'HUILE DE LIN



Digitized by the Internet Archive
in 2026

UNIVERSITÉ DE PARIS

FACULTÉ DE PHARMACIE

Année 1930-1931

N° 17

CONTRIBUTION à l'ETUDE de la GRAINE,
du TOURTEAU et de l'HUILE de LIN

THÈSE

pour l'obtention du Diplôme de Docteur de l'Université de Paris
(PHARMACIE)

présentée et soutenue le 21 Mai 1931

PAR

Louis BESQUEUT

Pharmacien
Lauréat de la Faculté

JURY { MM. PERROT, professeur, président.
GORIS, professeur, assesseur.
R. FABRE, agrégé, —

LYON

BOSC Frères, M. et L. RIOU

IMPRIMEURS-ÉDITEURS

1931

PERSONNEL DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE

ADMINISTRATION

MM. RADAIS, Doyen, O. ✱, 🌿 I.
 PERROT, Assesseur, O. ✱, 🌿 I.
 G. DURSANT, Secrétaire, ✱, 🌿 I.

PROFESSEURS

MM. RADAIS, O. ✱, 🌿 I.....	Cryptogamie et Microbiologie.
BÉHAL, Membre de l'Institut, G. O. ✱, 🌿 I.....	Chimie organique.
PERROT, O. ✱, 🌿 I.....	Histoire naturelle des Médi- caments.
COUTIÈRE, O. ✱, 🌿 I.....	Zoologie.
LEBEAU, O. ✱, 🌿 I.....	Pharmacie chimique.
GUERBET, ✱, 🌿 I.....	Toxicologie.
BOUGAULT, ✱, 🌿 I.....	Chimie analytique.
GORIS, ✱, 🌿 I.....	Pharmacie galénique.
GUÉRIN, ✱, 🌿 I.....	Botanique générale.
TASSILLY, ✱, 🌿 I.....	Physique.
DAMIENS, ✱, 🌿 I.....	Chimie minérale.
HÉRISSEY, O. ✱, 🌿 I.....	Chimie biologique.
SOMMELET, ✱, 🌿 I.....	Hydrologie et Hygiène.

Professeurs honoraires : MM. A. VILLIERS, ✱, 🌿 I., GRIMBERT, ✱, 🌿 I.
 et DÉLÉPINE, O. ✱, 🌿 I.

CHARGÉS DE COURS

MM. Marc HONNORAT, ✱, 🌿 I....	Législation et Déontologie pharma- ceutiques.
LUTZ, ✱, 🌿 I.....	Cryptogamie.
LAUNOY, O. ✱, 🌿 I.....	Pharmacodynamie.
FABRE, 🌿 I.....	Minéralogie.

AGRÉGÉS EN EXERCICE

MM. LUTZ, ✱, 🌿 I.	MM. PICON, 🌿 I.	MM. BACH, 🌿 I.
LAUNOY, O. ✱, 🌿 I.	FABRE, 🌿 I.	BEDEL, 🌿 I.
DELABY, ✱, 🌿 I.	MASCRÉ, 🌿 I.	RÉGNIER, 🌿 I.
	FLEURY, 🌿 I.	

CHEFS DES TRAVAUX PRATIQUES

MM. BEDEL, 🌿 I., agrégé, chargé des T. P. de 1 ^{re} année.....	Chimie générale.
FABRE, 🌿 I. et RÉGNIER, 🌿 I., agrégés, chargés des travaux de.....	Chimie analytique.
SOUÈGES, 🌿 I.....	Micrographie.
LEROUX, 🌿 I.....	Physique.
DEVAL, 🌿 I.....	Microbiologie.
DELABY, ✱, 🌿 I., PICON, 🌿 I., et FLEURY, 🌿 I., agrégés, chargés des	Travaux généraux 4 ^e année.
<i>Bibliothécaire en Chef : M. BEAULIEUX, 🌿 I.</i>	



A MONSIEUR LE PROFESSEUR EMILE PERROT,
Membre de l'Académie de Médecine,
de l'Académie des Sciences coloniales
et de l'Académie d'Agriculture,
Directeur de l'Office National des Matières Premières.
Officier de la Légion d'honneur.

Qui m'a fait le grand honneur d'accepter la présidence de cette thèse.

A MONSIEUR EMILE ANDRE

Docteur ès-Sciences,

Pharmacien des Hôpitaux de Paris,

Directeur à l'Ecole pratique des Hautes Etudes scientifiques.

Qui nous a guidé dans l'exécution
de ce travail. Qu'il veuille bien trou-
ver ici le témoignage respectueux de
notre gratitude.

A MONSIEUR RENÉ SOUEGES,
Docteur ès-Sciences,
Chef des Travaux pratiques de Micrographie,
à la Faculté de Pharmacie de Paris,
Pharmacien des Asiles de la Seine.

En témoignage de ma profonde
reconnaissance.

A MES PARENTS

A MES AMIS

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA GRAINE, DU TOURTEAU ET DE L'HUILE DE LIN

INTRODUCTION

L'étude des plantes toxiques, des plantes à principe cyanogénétique en particulier, a toujours préoccupé les pharmaciens. L'eau de laurier-cerise, employée comme médicament depuis des siècles, a donné lieu à un grand nombre de travaux. .

Dans cette Faculté, M. le professeur L. GUIGNARD a étudié le Laurier-cerise, le Sureau, les Haricots toxiques, les Rosacées et les Passiflorées, dont certaines espèces, comme on le sait, peuvent fournir de l'acide cyanhydrique.

Son disciple et successeur, M. le professeur P. GUÉRIN, a lui-même entrepris des recherches sur la répartition du même principe dans le règne végétal, chez les Légumineuses-Papilionacées en particulier, et de nombreux chercheurs ont complété nos connaissances sur ce sujet de telle façon que la liste des plantes pouvant donner de l'acide cyanhydrique comporte des centaines de noms et qu'elle n'est certainement pas close.

Au début de 1928, lorsque nous sommes venu demander un sujet de thèse à M. le professeur Emile PERROT, ce Maître éminent, qui consacre une grande partie de ses efforts à l'intensification de la récolte et au développement de la culture des plantes médicinales et industrielles se mit d'accord avec M. Emile ANDRÉ, pharmacien-chef de l'Hospice de la Salpêtrière, pour nous confier l'étude de la graine de lin et du résidu d'extraction correspondant, c'est-à-dire le tourteau.

Ces produits renferment, en proportion variable selon les variétés botaniques et les origines géographiques, une petite quantité d'un produit toxique : la linamarine, glucoside cyanogénétique.

M. Emile ANDRÉ s'est occupé, ces dernières années, de l'utilisation rationnelle des résidus de l'huilerie (1). En 1923, il avait déjà signalé l'intérêt que présenterait, pour les usages pharmaceutiques, l'emploi de la farine de lin dégraissée, celui de la graine entière constituant un véritable gaspillage d'huile (2).

A cette occasion, il a montré qu'en améliorant les méthodes de travail industriel de la graine de lin, on pourrait en retirer trois produits utiles :

1° L'huile ;

2° Les débris du tégument, qui contiennent la partie mucilagineuse ;

3° La farine d'amande dégraissée.

(1) Em. ANDRÉ. — L'utilisation rationnelle des résidus de l'huilerie, fabrication de farines d'aleurone alimentaires. *Bull. de la Société d'encour. pour l'Indust. nation.*, 1929, p. 347-359.

(2) Em. ANDRÉ. — Emploi de la farine de lin et de moutarde déshuilées. *Journ. de Pharm. et de Chimie*, 1923, (7), **28**, p. 458.

Chacun des deux derniers produits pourrait trouver une utilisation rationnelle, plus noble que celle qu'on donne actuellement au tourteau. C'est l'étude qu'il a faite de cette question, qui a amené M. Emile ANDRÉ à nous préciser les conditions de travail en vue de cette Thèse.

La farine d'amande de graine de lin déshuilée, constituée en majeure partie par des grains d'aleurone, pourrait être un aliment de choix si elle ne contenait pas de linamarine. La recherche des variétés de graines de lin ne contenant que peu ou pas de glucoside cyanogénétique était l'objet principal de notre travail, qui, par suite, comportait, en premier lieu, l'étude très minutieuse des méthodes de dosage de l'acide cyanhydrique libéré par le dédoublement de la linamarine. Les procédés utilisés auparavant, par divers auteurs, ayant donné des résultats assez contradictoires, il importait de fixer une technique par des expériences méthodiques. Cette technique étant établie, nous l'avons appliquée à l'étude d'un certain nombre de graines fournies par diverses espèces ou variétés du genre *Linum*.

Nous avons ensuite appliqué la même méthode de dosage aux débris d'enveloppe séminale et à la farine d'amande que peut fournir la graine de lin broyée et privée d'huile au moyen d'un dissolvant organique.

Il a été reconnu, dans cette étude, que certaines variétés de lin commun, notamment les variétés à fleurs blanches, ne contiennent qu'une quantité très faible d'acide cyanhydrique et pourraient fournir une farine d'aleurone alimentaire.

Le son de lin représente par excellence le produit pharmaceutique qui devrait être réservé à la préparation des cataplasmes, puisqu'il contient tout le mucilage et qu'il peut être conservé indéfiniment sans s'altérer en aucune façon.

Le dégraissage d'un grand nombre de variétés de graines du genre *Linum* nous donnait l'occasion de comparer entre eux les divers échantillons d'huile que nous avons extraits. Cette étude présentait un double intérêt, d'abord parce que les huiles extraites des graines de certaines espèces de lins cultivés comme plantes ornementales, n'avaient jamais fait l'objet d'aucune étude chimique, ensuite parce qu'elle nous permettait de fixer dans une mesure plus précise, les limites entre lesquelles varient les principaux caractères physiques et chimiques de l'huile de lin, suivant les variétés botaniques qui l'ont fournie et suivant le climat et la nature du sol des régions où la culture de cette plante s'est développée.

M. Em. ANDRÉ, pharmacien des Hôpitaux de Paris, qui s'occupe depuis de nombreuses années, avec l'autorité que l'on sait, de l'étude des corps gras et des résidus de leur fabrication, nous a précisé le sujet de ce travail et nous a fourni les matériaux qui nous ont permis de le mener à bien. Nous sommes heureux de le remercier ici des conseils qu'il nous a prodigués et de l'assurer de notre profonde reconnaissance pour l'intérêt qu'il nous a toujours porté, en particulier pour la confiance dont il nous a honoré, en nous faisant attribuer un service temporaire à l'Hôpital de

la Salpêtrière, ce qui nous a permis d'effectuer plus facilement ce travail.

Nous assurons M. le professeur EM. PERROT, de la Faculté de Pharmacie de Paris, Directeur de l'Office national des Matières premières végétales, Président de la Société des Experts-Chimistes de France, de notre très vive et respectueuse gratitude pour le grand honneur qu'il nous a fait en acceptant de présider le jury de cette Thèse.

A M. le professeur GORIS, de la Faculté de Pharmacie de Paris, Pharmacien en chef et Directeur de la Pharmacie centrale des Hôpitaux et Hospices civils et à M. le professeur agrégé R. FABRE, pharmacien des Hôpitaux de Paris, qui ont bien voulu faire partie de ce jury, nous exprimons nos remerciements les plus respectueux.

Nos remerciements iront aussi à M. René SOUÈGES, pharmacien des Asiles de la Seine, qui a bien voulu nous garder, pendant près de deux ans, comme moniteur des Travaux pratiques de Micrographie qu'il dirige avec autorité à la Faculté de Pharmacie de Paris ; qu'il veuille bien trouver ici l'expression de notre reconnaissance sincère.

Que M. le Docteur R. WEITZ, assistant à la Faculté de Pharmacie, qui nous offrit aimablement le secours de son érudition et de ses connaissances bibliographiques, trouve ici l'expression de nos remerciements sincères.

Nous remercions également M. H. CANAL, Ingénieur chimiste, qui nous a apporté au début de notre travail l'aide utile de ses connaissances pratiques de labo-

ratoire et Mlle M.-Th. FRANÇOIS, docteur ès sciences physiques, qui nous a facilité notre travail dans beaucoup de cas.

Nous adressons aussi, à tous ceux qui nous ont procuré les matériaux d'étude ⁽³⁾ dont nous avons besoin, nos sincères remerciements, ainsi qu'à M. le pharmacien commandant en retraite LOISEAU, ancien directeur de l'Entrepôt pharmaceutique de Saint-Cyr, qui nous a laissé toutes les facilités compatibles avec le service et nous a ainsi permis de continuer notre travail.

(3) Ces matériaux ont été fournis à M. Em. ANDRÉ par différents industriels, experts-chimistes, fonctionnaires coloniaux, dont nous donnerons les noms au début de la première partie de ce travail.

Plan de l'ouvrage

PREMIERE PARTIE

Etude de la recherche et du dosage de l'acide cyanhydrique dans la graine de lin

- CHAPITRE PREMIER. — La culture du lin.
CHAPITRE II. — La graine de lin dans les pharmacopées françaises.
CHAPITRE III. — Découverte de l'acide cyanhydrique dans la graine de lin.
CHAPITRE IV. — Recherche de l'acide cyanhydrique dans la graine de lin.
CHAPITRE V. — Dosage de l'acide cyanhydrique dans la graine de lin. — Etude comparée des différentes méthodes de dosage.

DEUXIEME PARTIE

Etude du tourteau de lin

- CHAPITRE PREMIER. — Le travail de la graine de lin dans les huileries.
CHAPITRE II. — La toxicité du tourteau de lin. Son emploi dans l'alimentation du bétail (Historique).
CHAPITRE III. — Teneur en acide cyanhydrique des tourteaux de lin.
CHAPITRE IV. — Etude des tourteaux obtenus au laboratoire par dégraissage de la graine de lin par les dissolvants (farine, spermodermes, recoupettes).
CHAPITRE V. — Emploi du tourteau de lin en pharmacie.

TROISIEME PARTIE

Etude de l'huile de lin

- CHAPITRE PREMIER. — L'huile de lin dans les pharmacopées françaises.
CHAPITRE II. — Extraction par différents solvants.
CHAPITRE III. — Etude sommaire des huiles extraites par solvants.
CHAPITRE IV. — Rendement en huile et teneur en acide cyanhydrique de la graine de lin.

CONCLUSIONS GENERALES

PREMIÈRE PARTIE

CHAPITRE PREMIER

La culture du lin

Il arrive fréquemment que les plantes utiles à l'homme, par les fibres textiles qu'elles fournissent, sont doublement précieuses parce qu'elles sont aussi des plantes à graines oléifères. Le coton, le chanvre, le kapok, le lin et même divers Palmiers (1) peuvent être classés dans la catégorie de ces plantes dont la culture est à double fin. Le coton est un exemple remarquable et vraiment complet de ce genre de végétaux. En effet, les graines de cette Malvacée, une fois privées des poils épidermiques représentant la matière textile, peuvent fournir environ 22 % de leur poids d'huile. La récolte se faisant à complète maturité, le rendement en huile atteint le maximum. Les graines du cotonnier produisent deux tonnes de graines défi-

(1) On sait que le fruit du cocotier est une grosse drupe ovoïde dont la pulpe très fibreuse est intéressante comme textile ; ses filaments libéro-ligieux constituent le *coir* ou fibre de coco.

On pourrait citer aussi le *raphia* qui provient des faisceaux fibreux des jeunes feuilles de *Raphia Ruffia* dont le fruit contient 14 % environ de matières grasses.

brées pour une tonne de fibres, de telle sorte que l'huile de coton, sous-produit de la culture de cette plante, est devenue l'huile végétale la plus abondamment produite dans le Monde (2).

Le lin n'est pas exactement comparable au coton à ce double point de vue ; il donne bien des fibres et de l'huile, mais ces deux produits proviennent de parties différentes de la plante. Ce n'est d'ailleurs que d'une manière beaucoup plus imparfaite que le lin (*Linum usitatissimum* L.) possède la double utilité de plante textile et de plante oléagineuse. Tant que les besoins industriels d'huile de lin n'ont pas été très élevés, la plante cultivée pour la fibre produisait suffisamment de graines pour y subvenir. Quand les applications industrielles des huiles siccatives sont devenues plus importantes et plus nombreuses (3), on s'est mis à cultiver le lin exclusivement pour la graine, de telle sorte que ces deux cultures, aujourd'hui nettement séparées, ont amené, par sélection de la plante, la création des variétés de lin à fibres et de lin à graine. Ces deux sortes de lin ont des qualités opposées qui font que l'une ne peut être cultivée à la place de l'autre et réciproquement (4).

(2) C'est ce que prouve la statistique suivante, donnant la production moyenne des principales huiles végétales pendant la période 1923-24 à 1927-28 (exprimée en tonnes) :

Huile de coton	1.500.000
Huile d'arachide	1.000.000
Huile d'olive	750.000
Huile de lin	1.200.000
Huile de cocotier	900.000

(3) Industrie du linoléum, du caoutchouc artificiel, des vernis, etc.

(4) Lorsqu'on cultive le lin pour produire de la fibre, on doit le semer très serré pour que la tige devienne plus haute et se ramifie peu ; tandis que pour obtenir un rendement excellent en graines il faut pratiquer un semis peu dense pour permettre le développement des nombreuses ramifications de la tige qui portent les fleurs.

Le lin à fibres doit avoir une tige longue et souple, alors que la tige du lin à graines est courte et rigide. Le lin à fibres est caractérisé par l'absence de ramifications à la base de la tige, tandis qu'elles sont nombreuses dans les lins à graines. Les lins à fibres sont arrachés avant maturité complète ⁽⁵⁾, alors que la graine n'a pas encore accumulé la totalité de ses réserves, de telle sorte qu'elle est pauvre en huile. Ces lins donnent d'ailleurs de mauvais rendements en graines quand on les laisse mûrir. Ainsi, le lin de Riga, qui est essentiellement un lin à fibres, ne donne pour 250 litres de semences à l'hectare que 350 à 500 litres de récolte, tandis que les variétés à graines, dites lins d'hiver, donnent de 1.000 à 3.000 litres de graines pour 75 à 100 litres de semences, soit un rendement environ dix fois supérieur.

Enfin, la culture pratiquée dans les pays chauds fournit un rendement élevé en graines, tandis qu'on obtient, au contraire, dans les pays froids, des fibres plus abondantes et plus souples. Evidemment, ces règles ne sont pas absolument strictes et l'on pourrait trouver des exceptions ⁽⁶⁾, mais il n'en est pas moins vrai que les deux cultures sont, aujourd'hui, devenues bien différentes.

(5) On opère ainsi pour éviter une trop grande lignification de la tige, qui donnerait alors des fibres moins souples et par conséquent moins faciles à travailler.

(6) Dans certains pays, en Belgique par exemple et dans le Nord de la France, les producteurs de fibres recueillent les graines. Celles-ci sont en effet utilisables si l'on a soin d'arracher la plante à « maturité jaune tardive » : c'est-à-dire quand les fibres ne sont pas complètement lignifiées mais sur le point de l'être ; les graines alors presque mûres, le deviennent complètement au séchage et peuvent servir à l'extraction de l'huile.



Néanmoins le lin, connu et cultivé dès les premiers âges de l'humanité, servait très probablement aux deux fins aussi utiles l'une que l'autre : la production de fibres pour les vêtements et la production d'huile pour l'alimentation et l'éclairage. On trouve la trace du lin au début de l'âge de pierre par les empreintes que les graines ont laissées sur les débris des poteries de cette époque. Il semble bien prouvé que c'est la culture du lin, concurremment à celle du blé, qui a occupé les premiers agriculteurs. Les Egyptiens et les Hébreux employèrent sa fibre dès les temps les plus reculés, pour la confection des ornements sacerdotaux. Les momies, même les plus anciennes, étaient enveloppées de bandelettes de toile de lin. On lit, dans la Bible, cette phrase citée par G. HEUZÉ : « On fit à Aaron et à ses fils des vêtements de fin lin » (7). On sait que les Celtes et les habitants de l'Inde connaissaient la pratique du rouissage des tiges et l'extraction de l'huile des graines (8). Les Gaulois firent connaître les étoffes de lin aux Romains, qui étendirent la culture de cette plante (9).

Sous la domination romaine, la liniculture devint florissante en Espagne et en Gaule Cisalpine. Les lins de Sétubie (10), de Rétorium et de Faventia (11) étaient

(7) Bible-Exode, XXXIX. Citée par HEUZÉ (G.). — Les plantes industrielles, Paris, 1893, **1**, p. 3.

(8) HITIER et de SAINT-MAURICE. — Plantes industrielles, Paris, 1913, p. 15.

(9) PLINE, XI. Cité par HEUZÉ (G.). — Les plantes industrielles, Paris, 1893, **1**, p. 3.

(10) Ville située en Espagne.

(11) Villes situées en Gaule Cisalpine.

très estimés. Les Francs continuèrent cette culture et CHARLEMAGNE la protégea et l'encouragea. Des marchés furent établis au XII^e siècle à Thourout, Bruges, Courtrai, Cassel, Tourcoing.

Au XIII^e siècle, la culture du lin reçut en France une vive impulsion ; BÉATRIX DE GAURE fit venir de Bruges à Laval des ouvriers tisserands, qui rendirent cette ville célèbre par la belle qualité des toiles qui y furent fabriquées (12).

Peu à peu cette culture se répand et se développe. En Silésie, en 1300, une corporation spéciale est créée. En 1340, le Palatinat comptait un grand nombre de fabriques très prospères. Cependant, l'usage des toiles et des vêtements de lin était encore peu répandu (13).

La France prenait un rang important dans la production. Au XVII^e siècle, en 1685, elle exportait en Angleterre pour 19 millions de francs de toile de lin, ce qui représente une somme importante pour l'époque. La révocation de l'Edit de Nantes provoqua le départ, pour l'Angleterre, d'un grand nombre d'ouvriers spécialisés qui permirent d'installer, dans la région de Belfast notamment, plusieurs manufactures de tissus de lin. Malgré cela, l'industrie linière fit de grands progrès en Bretagne. Au XVIII^e siècle, on y utilisait, comme semences, des graines importées à grands frais de la Russie. Dans le port de Roscoff, on en recevait annuellement de 8.000 à 10.000 tonnes des rives de la Baltique (14).

(12) G. HEUZÉ, — Les plantes industrielles, Paris, 1893, **1**, p. 4.

(13) H. HITIER et R. DE SAINT-MAURICE. — Plantes industrielles, Paris, 1913, p. 17.

(14) G. HEUZÉ. — Les plantes industrielles, Paris, 1893, p. 5.

Mais l'industrie du lin devait prendre une extension bien plus grande encore et connaître une ère de prospérité considérable, au début du XIX^e siècle, grâce à l'invention de la filature mécanique, par PHILIPPE DE GIRARD. A partir de ce moment, tous les pays développèrent cette industrie et, notamment, la Russie qui accrut sa production de fibres au point de fournir 80 % du tonnage mondial. Dans la deuxième moitié du XIX^e siècle, plusieurs causes intervinrent, dont la plus importante fut, à n'en pas douter la concurrence du coton, qui provoquèrent une crise très sérieuse de la liniculture ⁽¹⁵⁾. Cette culture n'est pas encore près de retrouver le développement qu'elle avait alors ⁽¹⁶⁾.

Mais, si l'usage toujours plus étendu de la toile de coton faisait reculer la culture du lin à fibres, par contre la demande en graines de lin ne faisait que croître, et ceci dans des proportions telles que la culture du lin à graines occupe, à l'heure actuelle, une surface environ douze fois plus considérable que la culture du lin à fibres. C'est qu'en effet, les demandes en huile de lin, dont les propriétés siccatives sont

(15) L'exemple de la France est typique à ce sujet : de 1862 à 1870, une moyenne de 100.000 hectares était consacrée à la liniculture, en 1882 il n'en restait seulement 44.000, puis 30.475 en 1913 et 18.661 en 1914. Ce déclin est encore plus marqué dans les autres nations de l'Europe. La Bulgarie ne possède plus que le dixième de la surface de ses anciennes cultures et l'Italie le douzième seulement. La Turquie, le Portugal, l'Espagne, l'Angleterre, l'Irlande, la Bohême ne figurent même plus dans les statistiques. Les autres pays maintiennent leurs cultures avec beaucoup de peine.

(16) Cependant la question est à l'ordre du jour et de tous côtés on multiplie les efforts pour développer la liniculture en abaissant les prix.

irremplaçables (17); s'accroissaient rapidement et, que, comme nous l'avons vu précédemment, la culture du lin à fibres ne fournit que peu de graines ; les agriculteurs ont dû se spécialiser dans la production de la graine. Certains pays, comme l'Inde, l'Argentine, l'Algérie, où la culture du lin pour fibres avait échoué, se trouvèrent bien placés pour produire le lin à graines, qui n'a pas cessé depuis lors de prendre une extension toujours plus grande.

*
**

C'est vers le milieu du XIX^e siècle que la culture du lin pour la graine a commencé à se développer. Dès avant cette époque la Russie exportait bien des graines, mais celles-ci servaient surtout à l'ensemencement des cultures pour production des fibres (18).

En 1842, l'Inde produisait une quantité importante de graines ; en 1893, elle arrivait en tête des pays producteurs. Mais en 1912, elle s'était laissée dépasser par l'Argentine, par la Russie et par les Etats-Unis.

Vers 1872, l'Argentine commençait la culture du lin par un modeste essai de 34 hectares. En 1895, la superficie occupée par cette culture était d'environ 387.000 hectares, qui montaient à 1.534.000 en 1909, pour atteindre 2.855.000 en 1927 (19).

(17) La recherche des précieuses propriétés siccatives, inimitables, de l'huile de lin, qu'on ne retrouve dans aucune autre huile au même degré, même dans l'huile de bois, a fait que le lin a conservé sa valeur de plante de grande culture.

(18) Les graines de Russie destinées à la fabrication de l'huile proviennent surtout de la région de la Mer Noire alors que les graines destinées à servir pour l'ensemencement des cultures pour fibres venaient et viennent de la région de la Mer Baltique.

(19) Statistiques des productions de graines de lin. *Rev. intern. des Renseig. agricoles*, 1927, 2, 18, p. 1377-1379.

Aux Etats-Unis les premiers essais de culture du lin pour graines remontent aussi aux environs de 1870, époque à laquelle 40.000 hectares étaient consacrés à la production des fibres. A l'heure actuelle il y a près de 1.500.000 hectares entièrement réservés à la production de la graine.

Voici d'ailleurs deux statistiques qui montrent clairement l'ascension continue de la culture-graine et l'abaissement de la culture-fibre (20) :

Années.	1881	1903	1923	1924	1926	1928
Fibres.	2.026	1.670	430	450	445	346
Graines.	1.615	4.560	4.390	5.425	5.300	5.719
Total.	<u>3.641</u>	<u>6.230</u>	<u>4.820</u>	<u>5.875</u>	<u>5.745</u>	<u>6.065</u>

2° Total en milliers de tonnes :

Années.	1881	1903	1923	1924	1926	1928
Fibres.	»	700	210	210	255	155
Graines.	»	2.810	2.840	2.900	3.115	3.163
Total.	<u>»</u>	<u>3.510</u>	<u>3.050</u>	<u>3.110</u>	<u>3.370</u>	<u>3.318</u>

A l'heure actuelle les principaux producteurs de graines de lin sont : l'Argentine, les Indes, les Etats-Unis, le Canada. Voici, exprimées en milliers de quintaux (21), les productions de ces pays pour les années 1928 et 1929 :

(20) F. MICHOTTE. — Le lin. Culture et exploitation. Causes de sa décadence. Moyens d'y remédier, Paris, 1928, p. 245.

(21) Statistiques des productions de graines de lin. *Rev. intern. des Rens. agricoles*, Rome, 1930, **2**, 2, p. 17.

	1928	1929
Argentine.	21.035	14.128
Etats-Unis.	5.062	4.277
Indes.	3.536	3.272
Canada.	918	510

La Russie est également un gros producteur ; elle viendrait au deuxième rang des puissances ci-dessus, si l'on en croit la « Vie économique des Soviets » (22), le Bulletin d'agronomie de Rome ne donnant pas de chiffres pour ce pays. Les surfaces consacrées au lin auraient atteint 1.647.000 hectares en 1928 et 1.757.000 en 1929, alors qu'aux Etats-Unis elles ne montaient respectivement qu'à 1.083.000 et 1.210.000 hectares pour les deux années en cause.

La France et ses dépendances (Maroc et Tunisie surtout) produisent une certaine quantité de graines, qui est d'ailleurs très loin de pouvoir satisfaire les besoins de notre industrie de l'huilerie, puisque les importations françaises des graines de lin évoluent aux environs de 250.000 tonnes, alors que le pays et ses colonies fournissent à peine 30.000 tonnes. Voici les renseignements donnés à ce sujet par la « Revue internationale des Renseignements agricoles » (23) :

(22) *La Vie économique des Soviets*. Citée par le journal « *La Croix* », 8 mars 1930.

(23) Statistiques des productions de graines de lin. *Rev. intern. des Rens. agricoles*, Rome, 1930, 2, 2, p. 17.

	1928	1929
France.	19.400 tonnes	15.100 tonnes
Maroc (24)	9.900 »	10.000 »
Tunisie.	1.300 »	1.200 »

Parmi les autres pays producteurs de graines de lin, nous nous contenterons de citer, par ordre d'importance, l'Uruguay (58.000 tonnes), la Lithuanie, la Lettonie, la Belgique, l'Esthonie, la Tchécoslovaquie, la Roumanie et l'Italie. On manque de renseignements en ce qui concerne la Turquie, la Chine et le Japon.

*
**

Il reste, pour terminer cet exposé général, à dire quelques mots sur les résidus de la fabrication de l'huile (*tourteaux*), qui jouent maintenant un rôle important dans l'alimentation des animaux.

D'après les statistiques ci-dessus, la production moyenne mondiale de la graine de lin approche du chiffre de 3.200.000 tonnes. Or, cette graine n'est que moyennement riche en huile ; sa teneur habituelle varie entre 30 et 38 %, atteint exceptionnellement 40 %. Travaillée à la presse hydraulique, une tonne de graines ne fournit guère, en moyenne, que 300 kilogrammes d'huile. Il reste donc 700 kilogrammes de résidu, représentant plus des 2/3 de la masse du produit mis en œuvre.

(24) Cependant d'après les renseignements verbaux donnés à M. Em. ANDRÉ, par les services de l'Agriculture à Rabat, la production du Maroc atteint actuellement 20.000 tonnes au moins. C'est une culture essentiellement indigène très développée dans les régions de *Chaouïa* et de *Doukkala*.

En tablant sur une production mondiale de 3 millions et demi de tonnes de graines de lin, on trouve que le tonnage de tourteau de lin produit dans toutes les huileries des pays industriels, atteint 2.200.000 tonnes (25).

Or à l'heure actuelle ce résidu est uniquement utilisé pour la nourriture du bétail, bien qu'il contienne de la linamarine, comme nous l'exposerons en détail dans la suite de notre travail (*Deuxième partie*, chap. II et III.).

Ainsi que nous l'avons dit, c'est en vue d'améliorer les conditions de travail de la graine de lin dans les huileries et d'obtenir des produits résiduels de bonne qualité (aleurone et tourteaux) que nous avons entrepris ces recherches, sous la direction éclairée de M. Emile ANDRÉ.

(25) Au prix moyen de 100 francs les cent kilogrammes, ce résidu représente donc une somme importante, approchant de 2 milliards et demi de francs.

CHAPITRE II

La graine de lin dans les Pharmacopées françaises

La graine de lin figure dans la Pharmacopée royale galénique et chimique de CHARAS ; elle rentre dans la composition de la « fomentation pour la pleurésie » ⁽¹⁾. Réduite en poudre, elle constitue la farine de lin qui fait partie des substances qui servent à la préparation du cataplasme émollient ⁽²⁾.

Dans le Traité Universel des Drogues simples de LÉMERY, la graine de lin entière sert à produire un mucilage ⁽³⁾, et, réduite à l'état de farine, elle est utilisée pour la préparation d'un cataplasme émollient ⁽⁴⁾.

(1) CHARAS. — Pharmacopée royale galénique et chimique, 1693, 1, p. 245.

(2) *Idem*, p. 427.

(3) LÉMERY. — Traité universel des Drogues simples, Paris, 1698, p. 117.

(4) *Idem*, p. 104.

Dans la Pharmacopée parisienne de 1638, la graine de lin entre dans la composition du *diachylon simple* et du *diachylon magnum* ⁽⁵⁾ ; dans celle de 1732, elle sert à la préparation de nombreuses formules et en particulier de celle de l'*Oleum Mucaginibus* ⁽⁶⁾.

Au premier Codex officiel de 1818, la graine de lin sert à préparer l'huile de semence de lin ⁽⁷⁾. Réduite en farine, elle entre dans la préparation de la pulpe ou poudre des espèces émollientes, en mélange avec les farines de seigle et d'orge ⁽⁸⁾. Elle sert également à préparer un cataplasme adjuvant du cataplasme de **farine de moutarde** ⁽⁹⁾.

Au Codex de 1837 il n'y pas de changement concernant la graine de lin. Dans l'appendice thérapeutique de ce Codex, paru en 1841, il est indiqué que la poudre grossière de graine de lin s'altère facilement par rancissement de son huile et qu'elle peut provoquer sur la peau, lorsqu'elle est de préparation un peu ancienne, des éruptions vésiculaires ⁽¹⁰⁾.

Dans le Codex de 1866, on voit figurer, dans la liste des médicaments, les préparations de lin suivantes : la farine, le mucilage, la tisane et l'huile. La poudre de graine de lin, préparée à l'aide du mortier en fer ou du moulin, doit « contenir toute la graine, être

(5) *Codex medicamentarius seu Pharmacopoea parisiensis*, 1638, p. 116.

(6) *Idem*, p. 120.

(7) *Codex medicamentarius*, Paris, 1818, p. 33.

(8) *Idem*, p. 37.

(9) *Idem*, p. 341.

(10) *Codex medicamentarius*, Paris, 1841, p. 193.

récemment préparée et ne pas bleuir la teinture d'iode » (11). Le mucilage se prépare par contact des graines avec de l'eau tiède ; on passe avec expression et on évapore (12). La tisane se fait par infusion d'une demi-heure, de 10 grammes de graines dans un litre d'eau (13).

Le Codex de 1884 n'apporte que peu de changement au sujet des préparations de lin. Pour préparer la farine, il prescrit de monder la graine, de la sécher à l'étuve vers 40° et fixe le numéro du crible métallique (n° 6) avec lequel on doit passer la poudre de lin (14). Quant au mucilage, le mode de préparation du précédent Codex est maintenu, mais un autre est aussi donné : 100 grammes de graines de lin sont mis à macérer dans l'eau froide pendant 12 heures, on passe à travers un linge peu serré, on étend le liquide sur des assiettes et on dessèche complètement à l'étuve à une température inférieure à 50° ; on conserve dans des flacons bien bouchés (15).

La description de la graine de lin figure au Codex de 1908 (16), qui donne aussi la préparation du cataplasme de farine de lin (17). Par contre, les articles concernant le mucilage et l'huile de lin sont supprimés. Nous avons vu que dans toutes ces éditions suc-

(11) *Idem*, 1866, p. 313.

(12) *Idem*, 1866, p. 364.

(13) *Idem*, 1866, p. 347.

(14) *Idem*, 1884, p. 524.

(15) *Idem*, 1884, p. 463.

(16) *Codex medicamentarius*, Paris, 1908, p. 378.

(17) *Idem*, p. 543.

cessives, le Codex ordonnait l'emploi de la graine totale pour la préparation de la poudre de lin. Le Supplément paru en 1925 autorise l'usage de la graine de lin broyée, partiellement ou totalement déshuillée par pression à froid ou par dissolvant chimique ; toutefois, cette poudre doit être dépourvue de toute odeur étrangère ⁽¹⁸⁾. D'autre part, l'emploi en nature ou en mélange, de la poudre provenant de graine de lin déshuillée par pression à chaud, n'est pas autorisé.

Les différents échantillons de graine de lin étudiés dans notre travail

La graine de lin est tellement connue que nous n'en donnerons pas de description; d'ailleurs nous ne pourrions mieux faire que reproduire celle donnée par PLANCHON et COLLIN dans leur ouvrage classique ⁽¹⁹⁾. Cette graine présente peu de différence d'une variété à l'autre. De légères variations de grosseur et de couleur sont les seuls caractères différentiels notables.

Cependant, les graines de lin contiennent des impuretés qui peuvent, dans certains cas, aider à la détermination de l'origine géographique de l'échantillon examiné. On y trouve des fruits d'Ombellifères, de

(18) *Idem*, supplément, 1925, p. 81.

(19) G. PLANCHON et E. COLLIN. — Les drogues simples d'origine végétale, Paris, 1896, **2**, p. 683.

Graminées et des graines de Crucifères, de Légumineuses, de Composées.

Parmi ces nombreuses impuretés de la graine de lin, nous citerons seulement les plus importantes :

LINS D'ARGENTINE. — *Brassica campestris*, *Lolium brasilianum*.

LINS DE L'AMÉRIQUE DU NORD. — *Grindelia squarrosa*, *Helianthus annuus*.

LINS DES INDES. — *Brassica campestris*, *Brassica glauca*, *Brassica dichotoma*.

LINS DE RUSSIE. — *Camelina sativa*, *Centaurea Cyanus*.

LINS MÉDITERRANÉENS (Maroc, Algérie, Tunisie, Turquie). — *Trigonella Fœnum-græcum*, *Chrysanthemum coronarium*, *Coriandrum sativum*.

Différents auteurs ont étudié ces impuretés et essayé de les utiliser pour déterminer l'origine géographique d'un échantillon de graines de lin. En Allemagne, P. FILTER ⁽²⁰⁾ a établi que la détermination de ces impuretés ne permettait pas, à elle seule, de préciser la provenance des graines de lin et qu'il fallait pour cela un ensemble de caractères. Il a établi un tableau, résumant ses expériences, donnant l'huile %, l'humidité %, le poids de 1.000 graines et les impuretés des échantillons qu'il a examinés, et, que nous reproduisons au chapitre sur l'Extraction de l'huile de lin par les solvants (p. 105).

(20) P. FILTER. — Die Herkunftsermittlung der Leinsaaten des Handels. *Die landwirtschaftlichen Versuchs-Stationen*, 1919, **93**, p. 221 à 246.

Nous allons passer rapidement en revue les échantillons que certains industriels ont eu l'amabilité d'envoyer à M. Em. ANDRÉ, échantillons qui nous ont été précieux pour la bonne conduite de notre travail (21).

Nous les avons classés en trois groupes :

1° Les lins à graines ;

2° Les lins à fibres ;

3° Les lins dits d' « ornement », cultivés comme plantes de jardins.

LINS A GRAINES

Lins Bombay.

Quatre échantillons ont été à notre disposition :

Lin Bombay bold (LESIEUR et Fils) ;

Lin Bombay small (LESIEUR et Fils) ;

Lin Bombay (ROCCA, TASSY et DE ROUX) ;

Lin Bombay (Bureau des Arbitres-experts, Marseille).

Les graines sont grosses (de 5 à 7 millimètres de longueur), de couleur très claire. Elles contiennent toutes des graines de Crucifères. Le premier échantillon est souillé par des graines de Légumineuses. Le troisième et le quatrième contenaient quelques graines de lin blanches.

(21) Nous remercions les industriels suivants à l'obligeance desquels nous devons tous ces échantillons : MM. LESIEUR et fils de Dunkerque ; MM. ROCCA, TASSY et DE ROUX, de Marseille ; nous devons remercier aussi MM. les Directeurs du Bureau des Arbitres-Experts de Marseille et la Direction de l'Agriculture de la Résidence à Rabat qui nous a fourni un très bel échantillon de lin du Maroc provenant de la région de la Chaouïa.

Lins Calcutta.

Trois échantillons :

Lin Calcutta, grosses graines (ROCCA, TASSY et DE ROUX) ;

Lin Calcutta, petites graines (ROCCA, TASSY et DE ROUX) ;

Lin Calcutta (Bureau des Arbitres-experts, Marseille).

Grosses graines (de 5 à 6 mm.), couleur claire. Elles contiennent toutes des graines de Crucifères.

Lins Maroc.

Trois échantillons :

Lin Maroc (LESIEUR et Fils) ;

Lin Maroc (Bureau des Arbitres-experts, Marseille) ;

Lin Maroc « Chaouïa » (Direction de l'Agriculture, à Rabat).

Ce sont encore de grosses graines comme les précédentes, de couleur claire, sauf pour le lin « Chaouïa » qui est plus foncé. Les deux premiers contenaient des fruits d'Ombellifères. Le troisième était trié.

Lins de Tunisie.

Un échantillon (Bureau des Arbitres-experts, Marseille).

Grosses graines foncées, contenant comme impuretés des grains de blé et d'orge, des graines de lin blanches.

Lin de Chypre.

Un échantillon (Bureau des Arbitres-experts, Marseille).

Graines grosses, très claires, poussiéreuses, presque pas d'impuretés.

Lins de Russie (Mer Noire).

Un échantillon (Bureau des Arbitres-experts, Marseille).

Les graines sont petites (3,5 à 4 mm.), foncées. Elles contiennent des fruits d'Ombellifères.

Lins d'Argentine.

Deux échantillons :

Lin Plata (LESIEUR et Fils) ;

Lin Plata (ROCCA, TASSY et DE ROUX).

Les graines, de grosseur moyenne (de 3,5 à 5 mm.), sont foncées. On y trouve des grains de blé et d'orge, des graines de Crucifères.

LINS A FIBRES

Lins de Russie.

Deux échantillons :

Lin de Riga (VILMORIN et C^{ie}) ;

Lin de Riga cultivé en France (VILMORIN et C^{ie}).

Le premier échantillon est formé de graines petites et foncées ; dans le second, elles sont moyennes (environ 4 mm.) et de couleur claire. Pas d'impuretés, parce que ce sont des graines de semence.

Lins de pays.

1) Echantillon LESIEUR et Fils.

Graines petites (moins de 4 mm.), foncées, luisantes, ne contenant que peu de graines étrangères.

2) Lin d'hiver.

Grosses graines foncées.

3) Lin commun.

Petites graines foncées.

4) Lin grosses graines.

5) Lin à fleurs blanches.

6) Lin saginaw fiber.

Ces trois derniers échantillons sont constitués par de grosses graines foncées. Tous ces échantillons, sauf le n° 1, proviennent de la Maison VILMORIN, et sont triés.

LINS CULTIVÉS COMME PLANTES ORNEMENTALES

La Maison VILMORIN nous a livré des graines de lin dites graines de « lins d'ornements ». Ces graines sont très petites, noires ou très foncées, très aplaties.

Nous avons étudié les quatre espèces suivantes :

1° Lin vivace bleu (*Linum perenne sibiricum*) ;

2° Lin vivace blanc (*Linum perenne fl. albo*) ;

3° Lin à fleurs rouges (*Linum grandiflorum*) ;

4° Lin à fleurs roses (*Linum grandiflorum roseum*).

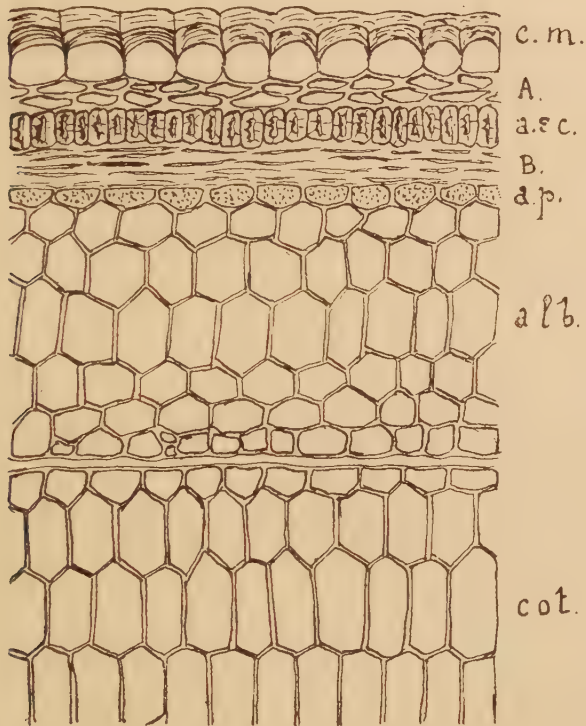
Les deux premières possèdent une sorte de bordure donnant à ces graines une vague ressemblance avec des akènes ailés. Leur farine est de couleur verte, à forte odeur de lin, à laquelle s'ajoute une odeur légèrement vireuse.

Les deux dernières présentent sur leur surface des petites taches jaunes et vertes.

Caractères histologiques

Nous allons rappeler rapidement les caractères microscopiques de la graine du *Linum usitatissimum*, d'après la description de MM. COLLIN et PERROT ⁽²²⁾ :

Le tégument de la graine de lin est composé de cinq couches bien distinctes, qui dérivent des deux téguments ovulaires et qui sont, de dehors en dedans :



(Fig. 1. — Structure histologique de la graine du *Linum usitatissimum*

(22) COLLIN et Em. PERROT. — Les résidus industriels de la fabrication des huiles et des essences, Paris, 1904, p. 196.

1° Un épiderme mucilagineux (c.m.) formé d'une rangée de cellules cubiques transparentes. La paroi interne de ces cellules est mince, tandis que la paroi externe est renforcée par un dépôt de mucilage ;

2° Une couche parenchymateuse (A), formée de deux assises de cellules polygonales et provenant du dédoublement de la seconde assise du tégument externe de l'ovule ;

3° Une assise scléreuse (a.sc.), formée d'une rangée de cellules un peu allongées radialement et dont la cavité linéaire est limitée par des parois assez épaisses et canaliculées ;

4° Une couche hyaline (B), formée de plusieurs assises de cellules fortement aplaties ;

5° Une assise pigmentaire (a.p.), formée d'une rangée de cellules rectangulaires, munies de parois peu épaisses et remplies d'un pigment brun qui donne à la graine de lin sa couleur spéciale. Ces trois dernières assises représentent le tégument interne de l'ovule.

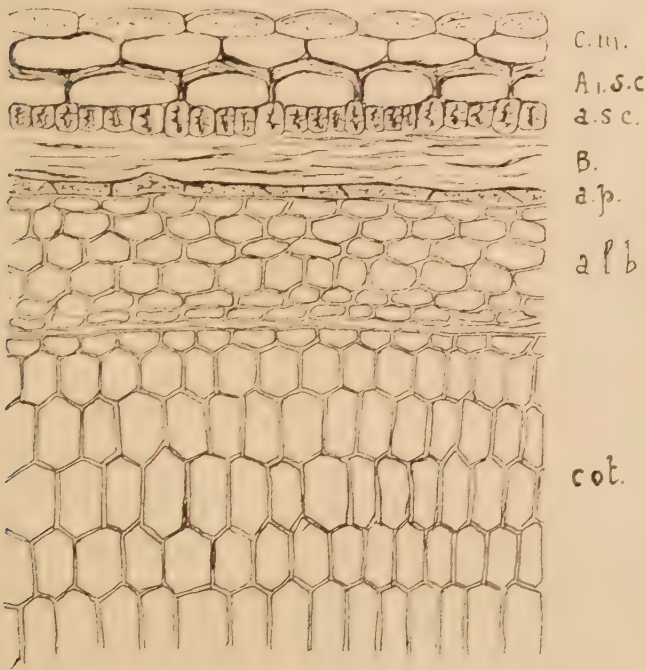
L'albumen (alb.) est formé par un tissu d'éléments polygonaux assez larges renfermant de l'huile fixe et de l'aleurone. Les grains d'aleurone sont assez gros, ovales, piriformes, parfois disposés en forme de masse ; ils portent, à leur extrémité la plus mince, un petit globoïde très apparent.

Les cotylédons (cot.), dont le mésophylle est bifacial, sont formés, vers la face externe, de cellules plus petites, polygonales, qui sont aussi remplies d'huile et d'aleurone.

Nous avons fait des coupes dans les graines des

deux échantillons du *Linum grandiflorum*; leur structure histologique est un peu différente de celle des graines du *Linum usitatissimum*. Voici les caractères qui différencient ces deux espèces :

1° Les cellules de l'épiderme mucilagineux sont moins hautes et plus larges (c. m.).



(Fig. 2). — Structure histologique de la graine du *Linum grandiflorum*

2° La couche parenchymateuse n'existe pas. Elle est remplacée par une assise de cellules sclérifiées se colorant en vert pâle par la méthode de double colo-

ration, alors que l'assise scléreuse est fortement colorée en vert (A.¹ sc.) ;

3° L'assise scléreuse est formée de cellules plus aplaties et presque carrées (a. sc.) ;

4° Les cellules de la couche hyaline sont plus grandes (B) ;

5° L'assise pigmentaire est formée de cellules très aplaties, à parois très peu distinctes. Il semble que cette couche ait subi un commencement de digestion (a. p.).

L'albumen (alb.) est moins abondant, formé seulement de deux ou trois couches de cellules aplaties, plus petites que celles des cotylédons.

Les cotylédons (cot.), bien développés, ne présentent pas de caractères particuliers. Les grains d'aleurone semblent être un peu plus petits.

De plus, les bords de la graine présentent un *mucon* très développé.

Il est intéressant de rapprocher la structure du tégument de cette graine de celle du tégument de certaines espèces de Solanacées, comme l'a fait M. SOUÈGES ⁽²³⁾ pour le *Linum catharticum* quand il a étudié le développement de l'embryon chez ce végétal.

On constate, en effet, si l'on fait abstraction de la couche mucilagineuse, que l'assise externe du tégument s'épaissit davantage que dans le *Linum usitatissimum* et en prenant des formes semblables à celles du tégument de quelques espèces de Solanacées.

(23) R. SOUÈGES. — Développement de l'embryon chez le *Linum catharticum* L., Bull. Soc. Bot. de France, 1924, (4), **24**, p. 925 à 938.

L'assise interne joue le rôle d'assise digestive, dit M. SOUÈGES (21) dans les conclusions de son étude magistrale sur le tégument des Solanacées, et se résorbe ensuite dans certaines espèces ; mais, dans la plupart des cas, elle persiste et s'épaissit. N'en serait-il pas ainsi pour l'assise pigmentaire du *Linum grandiflorum* ?

Ces analogies que l'on constate et ce rapprochement que l'on peut faire de la structure histologique des téguments de deux genres de *Linum* avec celle des téguments de quelques Solanacées sont très curieux.

Dans ce travail, nous ne pouvons mieux faire que de les signaler.

(24) R. SOUÈGES. — Développement et structure du tégument séminal chez les Solanacées. *Ann. Soc. natur. (Botanique)*, 1907, (9), 6, p. 1 à 124.

CHAPITRE III

Découverte de l'acide cyanhydrique dans la graine de lin

La propriété qu'ont certaines plantes de produire une substance toxique par macération aqueuse, après broyage, était connue des Anciens. Les Juifs et les Egyptiens préparaient par macération des feuilles et des fleurs de pêchers, les poisons qu'ils employaient pour punir les parjures de l'art sacré (1).

En 1782, SCHEELE découvrait l'acide cyanhydrique dans le bleu de Prusse (2). On montra bientôt qu'il existait aussi dans le règne végétal. SCHRADER (3), à Berlin, VAUQUELIN (4), à Paris, décelèrent, en même temps, sa présence dans le produit de distillation du macéré d'amandes amères. ROBIQUET et BOUTRON-

(1) HOFER. — Histoire de la chimie, Paris, 1866, **2**, p. 232.

(2) SCHEELE. — *Opuscula*, 1732, **2**, p. 48.

(3) SCHRADER. — Expériences sur l'acide prussique contenu dans les plantes. *Journ. de Phys.*, 1802, **56**, p. 224-225.

(4) VAUQUELIN. — Expériences qui démontrent la présence de l'acide prussique tout formé dans quelques substances végétales. *Annales de Chimie*, 1803, (1), **45**, p. 206.

CHARLARD (5), en 1830, isolèrent l'amygdaline et découvrirent ainsi la première forme chimique qui donne naissance à l'acide cyanhydrique dans les végétaux.

Après cette découverte, la liste des plantes à glucosides cyanogénétiques s'allonge rapidement ; cependant, c'est seulement en 1884, que JORISSEN (6) montre, dans un mémoire couronné par l'Académie Royale des Sciences de Belgique, l'existence dans la graine et les plantules du *Linum usitatissimum* d'une certaine quantité d'acide cyanhydrique obtenue par distillation du macéré aqueux des graines ou des plantules écrasées.

En collaboration avec HAIRS, il retire des plantules de lin un glucoside qu'il décrit imparfaitement en 1887. Ce glucoside azoté n'était pas identique à l'amygdaline ni à la laurocérasine déjà connues ; il ne produisait pas d'aldéhyde benzoïque par dédoublement, et l'émulsine d'amande n'avait aucune action sur lui (7).

Continuant l'étude de ce nouveau composé, ces deux auteurs l'appelèrent *linamarine* et ils donnèrent, dans une communication à l'Académie royale des Sciences de Belgique, un nouveau mode de préparation plus rapide, fournissant un produit sensiblement pur. Ils

(5) ROBQUET et BOUTRON-CHARLARD. — Nouvelles expériences sur les amandes amères et l'huile volatile qu'elles fournissent. *Analyse des Trav. de l'Acad. Roy. des sciences*, 1830, p. 25 ; *Journ. de Pharm.*, 1831, (2), **17**, p. 144-152.

(6) A. JORISSEN. — Recherche sur la germination des graines de lin et des amandes douces. *Bull. Acad. roy. Sc. de Belgique*, 1884, (3), **8**, p. 736.

(7) A. JORISSEN et HAIRS. — Sur un nouveau glucoside azoté retiré du *Linum usitatissimum*. *Bull. Acad. roy. Sc. de Belgique*, 1887, (3) **14**, p. 923.

en décrivirent les principales propriétés et en firent une analyse élémentaire qui les conduisit à le distinguer nettement de l'amygdaline. Ils obtinrent 15 grammes environ de ce nouveau glucoside par kilogramme de plantules de lin. Ce produit était formé d'aiguilles amères, solubles dans l'eau et dans l'alcool, insolubles dans l'éther ⁽⁸⁾.

A la suite des travaux de JORISSEN, on peut donc supposer qu'il existe dans la graine de lin un ferment autre que l'émulsine et qui agirait sur la linamarine pour libérer l'acide cyanhydrique.

DUNSTAN et HENRY, en 1901, étudièrent la linamarine et l'identifièrent à la phaséolunatine qu'ils avaient extraite de certaines Légumineuses ⁽⁹⁾. Ils montrèrent que ces deux glucosides fournissent par dédoublement les mêmes produits, c'est-à-dire de l'acétone, du glucose et de l'acide cyanhydrique.

(8) A. JORISSEN et HAIRS. — La linamarine. Nouveau glucoside fournissant de l'acide cyanhydrique par dédoublement et retiré du *Linum usitatissimum*. *Bull. Acad. roy. Sc. de Belgique*, 1891, (3), **21**, p. 529.

(9) DUNSTAN, HENRY and AULD (S. J. M.). — The Occurrence of Phaseolunatin in common Flax. *Proc. of the Roy. Soc. of London*, 1906, B, **78**, p. 145-152.

CHAPITRE IV

Recherche de l'acide cyanhydrique dans la graine de lin

Cette recherche peut se faire de plusieurs façons. Le procédé le plus simple est celui qu'a utilisé GUIGNARD dans ses belles recherches sur le haricot toxique (1). On sait qu'il est basé sur l'action de l'acide cyanhydrique sur l'acide picrique en milieu alcalin, avec formation d'acide isopurpurique. On utilise le papier spécial de GUIGNARD, dit papier picro-sodé (2).

Pour déceler l'acide cyanhydrique, on écrase un ou deux grammes de graines de lin ; on les mélange avec environ cinq fois leur poids d'eau, dans un flacon qu'on bouche soigneusement, après avoir suspendu au bouchon une petite bande de papier réactif. Le papier, qui est jaune, devient peu à peu orangé, puis bru-

(1) L. GUIGNARD. — Le haricot à acide cyanhydrique. *Bull. Sc. pharmacol.*, 1906, **13**, p. 415-418.

(2) Ce papier se prépare de la façon suivante, d'après la technique de GUIGNARD : on fait à chaud une solution à 1 pour 100 d'acide picrique, à laquelle on ajoute, après refroidissement dix grammes pour 100 de carbonate de soude cristallisé. On fait tremper des bandes de papier filtre dans cette solution et on les fait sécher à l'abri de la lumière.

nâtre, suivant la proportion d'acide cyanhydrique libéré. Le temps d'apparition de la coloration est d'autant plus court que la quantité d'acide mise en liberté est plus grande et que la température est plus élevée.

La sensibilité de ce papier est très grande. GUIGNARD a obtenu une réaction positive en vingt-quatre heures avec 0,00002 gr. d'acide cyanhydrique. Avec la graine de lin, nous n'avons pas atteint la même sensibilité. Cependant, une réaction positive très nette s'est produite avec 0 gr. 250 d'un échantillon de graines écrasées contenant 0 gr. 24 d'acide cyanhydrique par kilogramme, c'est-à-dire avec 0,00006 gr. de cet acide. Avec l'eau de laurier-cerise et avec une solution d'acide cyanhydrique pur, la sensibilité du papier est plus grande qu'avec la graine de lin écrasée. On peut également rechercher l'acide cyanhydrique en pratiquant les réactions classiques de cet acide. Pour cela, on fait, dans un petit ballon à distiller, une macération de graines broyées. On distille, après un temps déterminé, le 1/10^e environ de l'eau employée pour la macération. Sur le distillat, on pratique les réactions du bleu de Prusse, du sulfocyanate d'ammoniaque, du cyanure de cuivre, ou encore de la phénolphtaline et de la fluoresceine d'après la méthode décrite, en 1924, par STAMM ⁽³⁾ et dont la sensibilité est de l'ordre de un dixième de milligramme d'acide cyanhydrique par litre.

(3) STAMM. — La phénolphtaline et la fluoresceine réactifs de l'acide cyanhydrique. *Journ. Pharm. et Chimie*, 1924, (7), **30**, p. 203-205, et *Ann. des Falsif. et des fraudes*, 1924, **17**, p. 494.

CHAPITRE V

Dosage de l'acide cyanhydrique dans la graine de lin

D'assez vives discussions se sont élevées au sujet de la toxicité du tourteau de lin. Il nous a paru bon, comme nous l'avons dit, de reprendre d'abord la question des méthodes de dosage et de déterminer quelle est la plus précise et la plus rapide. Les divers auteurs qui ont étudié le résidu de pression de la graine de lin ne donnent pas de chiffres concordants. Il semble que cette différence provienne de la variété des procédés employés. Après une étude comparée rapide des méthodes de dosages volumétriques de l'acide cyanhydrique, trois procédés seulement ont retenu notre attention. Ce sont :

- 1° La méthode LIEBIG modifiée par DENIGÈS ;
- 2° La méthode de FORDOS et GÉLIS ;
- 3° La méthode BUIGNET, modifiée par GUÉRIN et GONET.

Nous allons exposer rapidement les principes et les techniques de ces méthodes qui sont trop connues pour que nous insistions.

MÉTHODE DE DOSAGE DE LIEBIG ⁽¹⁾

Ce procédé est basé sur l'action du nitrate d'argent sur le cyanure que l'on peut représenter par la réaction suivante :



Un très léger excès de nitrate d'argent produit un trouble et indique la fin de la réaction, par formation de cyanure d'argent insoluble, tandis que le cyanure double est soluble.

LIEBIG utilisait une solution de nitrate d'argent d'un titre tel que « 300 grains » (15 gr. 930) de cette solution correspondent à un grain (0 gr. 0531) d'acide prussique anhydre. A un poids d'environ « 60 grains » (3 gr. 1860) de la liqueur à doser il ajoutait un peu de potasse et quelques gouttes d'une solution à 10 % de chlorure de sodium, il versait alors peu à peu la liqueur d'essai jusqu'à trouble persistant. Le poids de la solution de nitrate d'argent employée donnait, par le calcul, le poids correspondant d'acide prussique.

D'après les travaux de SIEBOLD ⁽²⁾, cette méthode très précise ne peut être utilisée avec rigueur qu'en

(1) J. LIEBIG. — Verfahren zur Bestimmung des Blausäuregehaltes der medicinischen Blausäure, des Bittermandel und Kirschchlorbeerwassers. *Annalen*, 1851, **77**, p. 102-107; *Journ. de Pharm.*, 1851, (3), **19**, p. 297-299.

(2) SIEBOLD. — On hydrocyanic acid. *Brit. Pharm. Confer. Trans.*, 1874, p. 565-570; *Pharmac. Journ.*, 1875, **5**, p. 195-197.

milieu chimiquement neutre, et, c'est là un grave inconvénient. De plus, toutes conditions de neutralité requises étant réalisées, le précipité de cyanure d'argent est grumeleux et assez cohérent pour offrir une surface relativement faible à l'action dissolvante du cyanure alcalin tant que le sel est en excès. Aussi se dissout-il lentement, surtout à la fin de l'opération, et l'on est exposé à s'arrêter trop tôt. VOLHARD (3) avait remarqué ce fait et conseillé, pour l'atténuer, l'emploi d'une solution centinormale de nitrate d'argent. Enfin, ce dosage est impossible en présence d'ammoniaque, qui dissout le cyanure d'argent. DENIGÈS a évité tous ces écueils en modifiant très heureusement cette méthode.

MÉTHODE DE DOSAGE LIEBIG-DENIGÈS

Par ce moyen, le dosage de l'acide cyanhydrique est rendu possible et exact dans tous les cas. On opère en milieu ammoniacal, en se servant d'iodure de potassium comme indicateur. La méthode est basée sur les réactions suivantes :



L'iodure d'argent, étant tout à fait insoluble, marque nettement, par le trouble qu'il produit, le terme du dosage.

(3) J. VOLHARD. — Ueber eine neue Methode der massanalytischen Bestimmung des Silbers. *Journ. für praktische Chemie*, 1874, (2), 9, p. 217; *Journ. Pharm. et Chimie*, 1874, (4), 19, p. 483-485.

(4) G. DENIGÈS. — Nouvelle méthode pour le dosage de l'acide cyanhydrique. *Journ. Pharm. et Chimie*, 1894, (5), 29, p. 10 et 64.

Cette méthode excellente est la seule qui convienne dans le cas du distillat obtenu en partant d'une macération de graine de lin broyée.

MÉTHODE DE DOSAGE DE FORDOS ET GÉLIS (5)

Son principe repose sur l'action de l'iode sur les cyanures, que l'on peut exprimer par la réaction suivante :



Si l'on verse une solution titrée d'iode dans une solution de cyanure alcalin additionnée d'une certaine quantité d'un bicarbonate alcalin, le liquide reste incolore tant qu'il y a du cyanure en excès, mais lorsque tout le cyanure a été décomposé, la moindre trace d'iode en excès colore le liquide et marque ainsi le terme du dosage.

Ce procédé convient très bien pour déterminer le titre en acide cyanhydrique d'un cyanure alcalin ; c'est pour ce dosage spécial que les auteurs l'ont proposé, mais il n'est réellement pratique que dans ce cas ; il faut en effet que la solution ne contienne ni ammoniaque, ni hydrogène sulfuré, ni composés organiques, autres que HCN, dont la présence peut apporter d'importantes causes d'erreur.

MÉTHODE DE DOSAGE DE BUIGNET (6)

Cette méthode est basée sur l'action du sel de cuivre sur le cyanure d'ammonium en présence d'un excès d'ammoniaque. La réaction est la suivante :

(5) FORDOS et GÉLIS. — Analyse du cyanure de potassium du commerce. *Journ. Pharm. et Chimie*, 1853, (3), **23**, p. 48-50.

(6) BUIGNET. — Mémoire sur le cyanure double de potassium et de cuivre. *Journ. Pharm. et Chimie*, 1859, (3), **35**, p. 168-182.



Le cyanure double de cuivre et d'ammonium est incolore ; en présence d'ammoniaque, un excès de sel cuivrique est décelé par la formation de bleu céleste, indiquant ainsi le terme du dosage. Ce procédé est très simple et très rapide. Les résultats concordent avec ceux fournis par le dosage gravimétrique, quelles que soient les concentrations en acide cyanhydrique et en ammoniaque.

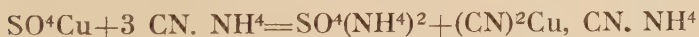
Son principal inconvénient réside dans l'imprécision du virage. La teinte bleue est précédée d'une teinte rose passant ensuite au violet clair puis au bleu. GUÉRIN et GONET ont apporté une heureuse modification à ce procédé.

MODIFICATION DE GUÉRIN ET GONET (7)

Pour éviter la formation des teintes intermédiaires, les auteurs ajoutent une petite quantité de sulfite de sodium. De plus, ils ont constaté que la réaction du cyanure d'ammonium sur le sulfate de cuivre ne correspond pas à l'équation donnée par BIGNET :



mais au contraire à l'équation suivante :



De telle sorte que, pour maintenir à la liqueur de BIGNET l'équivalent du titre en HCN que son auteur

(7) GUÉRIN et GONET. — Modification du procédé de BIGNET pour le dosage de l'acide cyanhydrique et le titrage de l'eau de laurier-cerise. *Annales de Chim. analyt.*, 1909, **14**, p. 266.

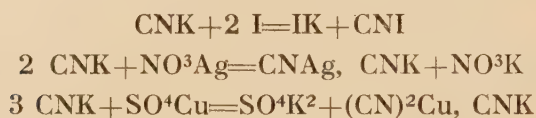
avait cru qu'elle possédait, il convient d'en modifier la composition et de dissoudre, par litre, 30 gr. 81 de sulfate de cuivre à cinq molécules d'eau au lieu de 23 gr. 09.

Cette méthode donne de bons résultats, comme on le verra par la suite, mais malheureusement la teinte bleue indicatrice de la fin du dosage est excessivement faible et assez difficile à voir, aussi bien sur fond blanc que sur fond noir.

De ces trois méthodes de dosages, quelle est celle qu'il convient de choisir ?

Sensibilité théorique

Ecrivons les trois réactions correspondantes :



D'après les équations ci-dessus, le procédé qui semble le plus séduisant est évidemment celui de FORDOS et GÉLIS. En effet, une molécule de HCN se combine à deux molécules d'iode, de telle sorte qu'un poids assez élevé d'iode entre en combinaison avec une faible quantité d'acide cyanhydrique, ce qui est une excellente condition pour avoir une grande sensibilité ; au contraire, dans le procédé de DENIGÈS, une molécule de nitrate d'argent entre en combinaison avec deux molécules de HCN pour donner un cyanure double ; de telle sorte que la précision quantitative au lieu d'être multipliée par deux, comme dans le cas précédent, se trouve divisée par deux.

Mais, l'expérience prouve que ces considérations théoriques sont complètement renversées par le manque de spécificité de la réaction de l'iode, celle-ci risquant d'être troublée par les moindres quantités de nombreuses substances, qui peuvent accompagner l'acide cyanhydrique dans les produits de distillation des macérés des végétaux à glucosides cyanogéniques ; c'est ce que nous a démontré clairement la comparaison des dosages d'acide cyanhydrique que nous avons faite en appliquant les trois méthodes ci-dessus.

La sensibilité théorique quantitative du réactif au sulfate de cuivre serait, d'après l'équation de BURNET, la même que celle de la solution de nitrate d'argent ; elle serait un peu moins bonne d'après l'équation de GUÉRIN et GONET.

Application de ces méthodes au dosage de l'acide cyanhydrique dans la graine de lin

On peut diviser le mode opératoire en deux parties :

- 1° Préparation du distillat cyanhydrique ;
- 2° Dosage de l'acide cyanhydrique dans le distillat.

La première partie est commune aux trois procédés. Nous allons exposer la technique que nous avons suivie ; elle diffère fort peu de celle que GUIGNARD avait employée dans ses recherches sur le *Phaseolus lunatus*. Ensuite, nous avons pratiqué le dosage de

l'acide cyanhydrique dans le distillat par chacune des trois méthodes retenues.

1° PRÉPARATION DU DISTILLAT CYANHYDRIQUE

Vingt grammes de graines ou dix grammes de tourteau conviennent parfaitement pour ces dosages. La graine bien écrasée et le tourteau soigneusement pulvérisé sont introduits dans un ballon à fond rond d'un litre, avec environ 200 c. c. d'eau distillée, en ayant bien soin d'opérer de façon à ce que toute la poudre soit bien mouillée et ne fasse pas de grumeaux. Quand elle est bien délayée, on introduit dans le ballon un fragment de paraffine de la grosseur d'une petite noix ; son rôle sera d'empêcher la production de mousses au cours de la distillation. Le bouchon du ballon laisse passer deux tubes de verre : l'un plonge dans le macéré et servira au passage de la vapeur d'eau, l'autre sera relié au réfrigérant.

Par excès de précaution et afin d'éviter toute perte d'acide cyanhydrique dans l'atmosphère, ces deux tubes sont fermés chacun par un morceau de tube de caoutchouc serré par une pince de MOHR, de sorte que l'on peut monter entièrement l'appareil à distillation le ballon restant fermé ; au moment de la mise en marche de l'appareil, on desserre simplement les pinces ; de cette façon on évite toute perte d'acide cyanhydrique.

On laisse macérer vingt-quatre heures au moins, parce que, dans un temps plus court, l'acide cyanhydrique n'est pas entièrement libéré. Au bout de ce temps, le ballon est relié d'un côté à un générateur

de vapeur ⁽⁸⁾ et de l'autre à un réfrigérant dont l'extrémité plonge dans 50 c. c. d'eau distillée additionnée d'ammoniaque ou de potasse, suivant la méthode de dosage employée. Pour éviter plus sûrement la mousse, on ne commencera à chauffer le ballon contenant le macéré qu'après passage, dans ce dernier, d'une petite quantité de vapeur, de façon à purger le générateur de l'air qu'il contient. On conduira l'opération de manière à obtenir, en quarante-cinq minutes, 250 c. c. de distillat. L'expérience a montré que cette quantité est suffisante pour entraîner entièrement l'acide cyanhydrique libéré pendant la macération. Voici le schéma de l'appareil de distillation :

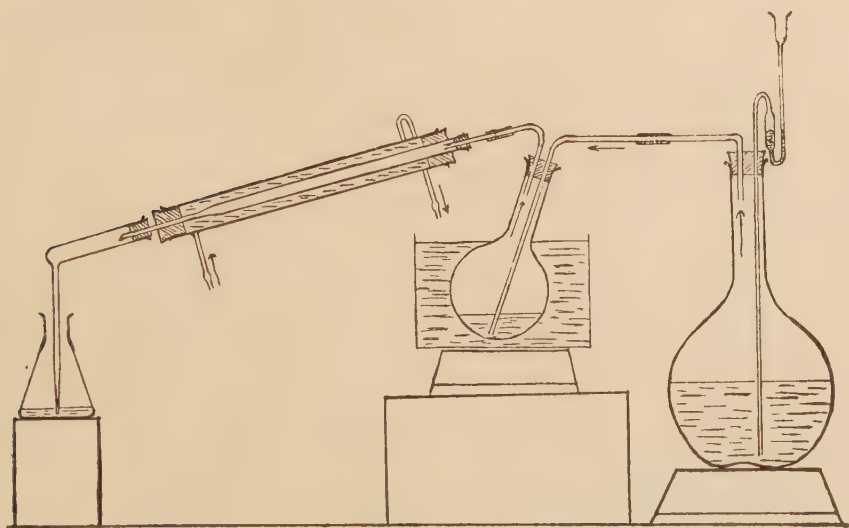


Fig. 3. — Appareil pour distillation par entraînement.

La technique de M. E. KOHN-ABREST comporte deux distillations. En effet, l'auteur pense qu'une simple

⁽⁸⁾ Ce générateur est constitué par un grand ballon de 5 litres environ muni d'un système de sûreté (cor de chasse).

macération aqueuse ne suffit pas pour libérer entièrement l'acide cyanhydrique combiné. Il conseille d'ajouter 10 c. c. d'acide chlorhydrique après la macération, de distiller en recueillant une certaine quantité de liquide et de poursuivre la distillation après une nouvelle addition d'acide chlorhydrique (50 c. c.). Dans les deux distillats recueillis séparément, on dosera l'acide cyanhydrique par l'iode.

Nous avons montré que dans le cas de la graine de lin et dans les conditions où nous nous sommes placé, une simple macération aqueuse de 24 heures suffit pour dédoubler totalement la linamarine. M. KOHN-ABREST, étudiant une nouvelle méthode de dosage de l'acide cyanhydrique ⁽⁹⁾, a constaté que la macération aqueuse libère entièrement cet acide dans certains cas.

Nous avons dosé l'acide cyanhydrique par l'iode dans les distillats obtenus par les deux techniques : celle de M. KOHN-ABREST et celle que nous avons exposée ; les résultats ont été identiques.

Nous avons alors appliqué les trois méthodes de dosages retenues aux distillats obtenus par la technique exposée.

2° DOSAGE DE L'ACIDE CYANHYDRIQUE DANS LE DISTILLAT

On reçoit la solution cyanhydrique, qui passe à la distillation, dans une solution alcaline, différente suivant le procédé adopté : 10 c. c. d'ammoniaque pure

(9) E. KOHN-ABREST et J. RICARDONL. — Nouvelle méthode de dosage de l'acide cyanhydrique des végétaux cyanogénétiques. *Ann. des Falsif.*, 1923, **16**, p. 583-586.

du commerce ($D=0,925$) si l'on emploie le procédé LIEBIG-DENIGÈS ou le procédé de BUIGNET-GUÉRIN, 10 c. c. de potasse normale si on utilise le procédé de FORDOS et GÉLIS.

Pour la mise en œuvre de la méthode de dosage LIEBIG-DENIGÈS, nous avons utilisé une solution de nitrate d'argent cinquantième normale, de préférence à la solution décijnormale. Il a été constaté qu'il était nécessaire d'ajouter un fort excès d'indicateur, environ 5 c. c. de la solution à 10 % d'iodure de potassium. On opérera sur fond noir.

Nous n'avons pas employé aussi largement la méthode de BUIGNET-GUÉRIN, parce que le virage, indiquant la fin du dosage par passage du liquide incolore à une solution légèrement bleutée, n'est pas suffisamment net ; la couleur est trop faible pour être appréciée distinctement. Dans ce cas, il est nécessaire de faire d'abord un dosage approximatif, puis, un autre, exactement. La méthode est ainsi plus longue à appliquer, quoique excellente par sa précision. Elle a été employée quand nous avons fait des dosages comparatifs d'acide cyanhydrique dans une eau distillée de lin artificielle ⁽¹⁰⁾ et dans l'eau de laurier-cerise.

Voici les résultats des dosages opérés comparative-ment par les deux méthodes à l'argent et à l'iode :

(10) Voir plus loin (p. 53) la préparation de cette solution, note 14.

Poids d'HCN pour 1.000 gr. de graines		
Variétés de lins	Méth. Liebig-Denigès	Méth. Fordos-Gélis
Graine de lin de la Pharmacie centrale de France :		
1 ^{er} Essai	0,25	0,18
2 ^e Essai	0,25	0,17
3 ^e Essai	0,25	0,18
4 ^e Essai	0,26	0,17
5 ^e Essai	0,25	0,18
6 ^e Essai	0,25	0,14
Graine de lin com- mun, petites grai- nes :		
1 ^{er} Essai	0,34	0,30
2 ^e Essai	0,33	0,30
2 ^e Essai	0,34	0,29
4 ^e Essai	0,34	0,29
Graine de lin Bom- bay, grosses grai- nes.		
	0,43	0,39
Graine de lin Calcut ta, petites graines		
	0,40	0,32
Graine de lin du Ma- roc, Arbitres-ex- perts de Marseille		
	0,28	0,32

Par l'examen de ce tableau, on voit que, dans certains cas, la différence est considérable. L'erreur peut aller de un quart jusqu'à un tiers, ce qui est énorme (4^e essai sur la graine de lin de la Pharmacie centrale de France).

Quelle est, des deux méthodes, celle qui donne le titre exact en acide cyanhydrique ?

La linamarine est entièrement dédoublée par hydrolyse pendant la macération aqueuse. Nous nous en sommes assuré de la façon suivante : après ma-

cération des graines dans l'eau pendant vingt-quatre heures, le produit a été distillé jusqu'à obtention certaine de tout l'acide cyanhydrique libéré. Le résidu de la distillation, additionné de 50 c. c. d'acide chlorhydrique pur, a été redistillé. Dans le produit de cette seconde distillation, aucune trace d'acide cyanhydrique n'a été mise en évidence.

Ce fait acquis, nous avons vérifié, en pratiquant un dosage par pesée, quelle était, des deux méthodes volumétriques, celle qui donnait le chiffre précis de la teneur du distillat en acide cyanhydrique. Deux dosages gravimétriques, par pesée du cyanure d'argent ⁽¹¹⁾, pratiqués sur deux distillats, provenant de la macération de 20 grammes de lin commun, ont donné une teneur de 0 gr. 33 pour 1.000 d'acide cyanhydrique. Ce titre correspond bien à celui indiqué précédemment, par la méthode volumétrique de LIEBIG-DENIGÈS, que l'on peut, par conséquent, considérer comme exacte.

A quelle cause attribuer l'erreur que donne la méthode à l'iode ?

On pouvait croire à l'action d'un corps, passant à la distillation en même temps que l'acide cyanhydrique ; d'où l'idée d'isoler cet acide, pour le doser plus facilement. En neutralisant, par un grand excès de soude, le distillat provenant de la macération, on pouvait penser, qu'en soumettant ce liquide alcalin,

(11) Le distillat, provenant de la macération de 20 gr. de graines ou de tourteau de lin, est traité par un excès de nitrate d'argent en milieu azotique. Après filtration, lavage, séchage à l'étuve, le précipité est pesé. Comme vérification, on peut le calciner et peser à nouveau après refroidissement. Des poids obtenus, on déduit facilement la teneur en acide cyanhydrique.

à une nouvelle distillation, on séparerait facilement, des autres composés volatils, l'acide cyanhydrique à l'état de cyanure de sodium, restant dans le ballon à distillation.

L'expérience nous a démontré que cela était impossible, dans les conditions opératoires très simples dans lesquelles nous nous sommes placé (12). Une certaine quantité d'acide cyanhydrique, proportionnelle à la durée de la distillation, est toujours entraînée pendant celle-ci, comme le prouvent les résultats des expériences résumés dans le tableau suivant :

Durée de la distillation	Dosage par la méthode à l'iode		Dosage par la méthode à l'argent	
1° Dix minutes.....	HCN du résidu..	0,22	HCN du résidu..	0,27
	HCN du distillat.	0,06	HCN du distillat.	0,07
	Total.....	0,28	Total.....	0,34
2° Vingt minutes.....	HCN du résidu..	0,22	HCN du résidu..	0,24
	HCN du distillat.	0,07	HCN du distillat.	0,10
	Total.....	0,29	Total.....	0,34
3° Trente minutes.....	HCN du résidu..	0,12	HCN du résidu..	0,14
	HCN du distillat.	0,18	HCN du distillat.	0,19
	Total.....	0,30	Total.....	0,33

Cette méthode n'ayant pas réussi, il fallait trouver une autre façon d'opérer. Si, à une solution d'acide cyanhydrique pur de titre connu, on ajoutait succes-

(12) La distillation a été effectuée dans un ballon en verre, chauffé à feu nu, relié directement à un réfrigérant.

sivement des produits susceptibles d'exister en même temps que lui dans le distillat, provenant de la macération de la graine de lin, on pouvait espérer déterminer celui qui troublait d'une manière si sensible le dosage par l'iode. Il était naturel de penser d'abord au produit volatil de dédoublement de la linamarine : l'acétone.

Avant de faire des expériences avec ce corps, il fallait s'assurer qu'aucune autre substance, pouvant provenir de l'hydrolyse d'un composé de la graine de lin, ne passait pendant la distillation pour venir troubler le dosage, par son action sur l'iode.

De la macération aqueuse de 10 gr. de tourteau de lin de Calcutta petites graines, nous avons chassé, par la distillation habituelle, l'acide cyanhydrique libéré que nous avons dosé ⁽¹³⁾. La distillation a été continuée de façon à recueillir environ 300 c. c. de liquide. Ce liquide, additionné de bicarbonate de potasse, ne décolore pas la solution décimale d'iode. Ce point acquis, il ne restait plus qu'à essayer l'action de l'acétone sur une solution d'acide cyanhydrique pur que nous avons préparée au laboratoire ⁽¹⁴⁾.

(13) Une fois de plus on peut constater la déficience de la méthode de dosage à l'iode. Le tourteau utilisé pour cette expérience provenait de graines de lin titrant 0,43 gramme d'HCN pour 1.000. En tenant compte de l'huile extraite, ce tourteau aurait dû titrer 0,63 pour 1.000 en HCN. On a retrouvé seulement 0,50 gr. Un dosage par la méthode LIEBIG-DENIGÈS a donné 0,64 gr., chiffre qui concorde presque exactement avec le chiffre calculé.

(14) L'action de l'acide sulfurique, sur le cyanure de potassium, suivant la réaction bien connue, a été utilisée. Dans un ballon d'un litre on a mis 24 gr. de cyanure de potassium et on y a versé 20 gr. d'acide sulfurique pur, dilués dans 800 cc. d'eau distillée. On a distillé ce mélange jusqu'à obtention de 300 cc. recueillis dans un flacon contenant déjà 300 cc. d'eau distillée et plongeant dans la glace.

Cette solution a été dosée par les deux méthodes à l'argent et à l'iode, et, aussi par la méthode BUIGNET-GUÉRIN. Pour l'application de la méthode FORDOS et GÉLIS, nous avons neutralisé l'acide cyanhydrique par le bicarbonate de potasse. Les nombres ainsi trouvés sont absolument comparables entre eux ; ce qui prouve que les trois méthodes sont également exactes quand il s'agit de doser l'acide cyanhydrique pur. Voici les résultats donnés par les trois méthodes :

HCN pour 1.000

- 1° Méthode de dosage LIEBIG-DENIGÈS... 12 gr. 01
- 2° Méthode de dosage FORDOS-GÉLIS .. 11 gr. 99
- 3° Méthode de dosage BUIGNET-GUÉRIN. 12 gr. 00

A cette solution d'acide cyanhydrique, de titre bien déterminé, nous avons ajouté des quantités croissantes d'acétone. Nous avons rapidement constaté la perturbation, amenée par cette addition, dans les dosages effectués par la méthode de FORDOS et GÉLIS. Sous l'influence de l'acétone, le virage au jaune dû à l'excès d'iode ne peut plus se déterminer d'une façon exacte. Au début, rien d'anormal ne semble se produire, mais quand on approche du terme du dosage, la teinte jaune disparaît, d'abord assez rapidement, puis beaucoup plus lentement à chaque goutte nouvelle du réactif. Il arrive un moment où elle persiste suffisamment longtemps pour faire croire que le dosage est terminé ; elle disparaît alors au bout d'un temps variable avec les liqueurs à doser, mais qui est d'environ trente minutes (15).

(15) Alors que, quand on fait un dosage, par la méthode à l'iode, d'un acide cyanhydrique pur, la teinte jaune persiste bien plus longtemps.

Cette perturbation est d'autant plus marquée que la quantité d'acétone, ajoutée à la solution cyanhydrique, est plus élevée. Enfin, dans le distillat obtenu après macération de la graine de lin, il semble que la teinte jaune se maintienne plus longtemps, que dans les cas où l'on ajoute de l'acétone à une solution d'acide cyanhydrique pur, comme si la réaction inconnue qui provoque ce trouble, était stabilisée.

Comme il est impossible de préciser exactement le terme du dosage par la persistance de la teinte jaune habituelle, nous avons fixé arbitrairement une durée de deux minutes à cette persistance.

Voici les résultats obtenus par additions successives de quantités croissantes d'acétone ; ils montrent l'action retardatrice de ce corps, lorsqu'on emploie la méthode de dosage par l'iode :

Quantité d'acétone	HCN exprimé en grammes pour 1.000	
	Fordos et Gélis	Liebig-Denigès
1 goutte	11,94	12,01
2 gouttes	11,94	12,01
3 gouttes	11,93	12,01
5 gouttes	11,88	12,01
10 gouttes	11,63	12,01
15 gouttes	10,04	12,01
20 gouttes	9,83	12,02

Pour nous rendre plus exactement compte de l'influence perturbatrice de l'acétone contenue dans l'eau distillée de lin, nous avons fait une solution artificielle, en réalisant les mêmes concentrations en acide cyanhydrique et acétone. Nous avons eu ainsi, une eau distillée de lin artificielle, par dissolution dans

l'eau distillée de quantités équimoléculaires de ces deux substances ⁽¹⁶⁾.

On dose HCN dans cette préparation, où l'on sait qu'il doit y avoir près de 0 gr. 50 d'acide cyanhydrique. Nous avons fait un dosage immédiatement, et un autre au bout de deux jours. Voici les résultats :

	Méthode Fordos-Gélis	Méthode Liébig-Denigès	Méthode Baignet-Guérin
1 ^{er} Dosage.			
De suite après l'obtention de la solution.....	0 gr. 36	0 gr. 485	0 gr. 49
2 ^e Dosage.			
Après 2 jours.....	0 gr. 36	0 gr. 484	0 gr. 49

L'action de l'acétone est très nette dans ce cas, puisqu'elle provoque une différence extrêmement sensible de 0 gr. 14 d'acide cyanhydrique, sur 0 gr. 50 mis en œuvre, ce qui fait une erreur par défaut de près de 30 %.

De quelle manière agit l'acétone ? Il n'entre pas dans notre sujet de résoudre cette question. Cependant on peut admettre, avec beaucoup de vraisemblance, qu'il s'agit de la réaction que STRECKER a découverte en 1855 ⁽¹⁷⁾. Ce savant a montré l'action de « l'aldéhyde-ammoniaque » sur l'acide prussique en présence d'acide chlorhydrique. Cette réaction est aujourd'hui classique. On sait en effet que les al-

(16) 45 cc. de la solution de HCN pur que nous avons préparée contiennent, d'après les dosages, 0,50 gr. d'acide. Cette quantité est combinée dans la linamarine à 1,074 gr. d'acétone. Pour réaliser l'expérience projetée, il suffit par conséquent, d'ajouter 1,074 gr. d'acétone à 45 cc. de la solution d'acide cyanhydrique pur, de diluer avec de l'eau distillée pour l'amener aux conditions de concentrations de l'eau distillée de lin (480 cc. d'eau dans ce cas).

(17) A. STRECKER. — Ueber einen neuen aus Aldehyd-Ammoniak und Blausäure entstehenden Körper. *Annal. der Chem.*, 1854, **91**, p. 349-351; *Annales de Chimie*, 1855, **43**, p. 237-238.

déhydres ou les cétones peuvent fixer l'acide cyanhydrique dans certaines conditions en donnant des nitriles d'acides-alcools (18). Il est très vraisemblable que l'iode ou l'iodure de cyanogène catalysent la réaction de condensation entre HCN et l'acétone.

Nous avons voulu comparer le dosage de l'acide cyanhydrique dans l'eau distillée de lin au même dosage dans l'eau distillée de laurier-cerise, où il est reconnu impossible par la méthode FORDOS et GÉLIS.

On l'a pratiqué sur deux échantillons d'eau de laurier-cerise Codex (19), puis sur une solution d'acide cyanhydrique pur, additionnée de cinq gouttes d'aldéhyde benzoïque, que nous avons dénommée : eau de laurier-cerise artificielle. Voici les résultats que ces dosages ont fournis :

Désignation de l'eau de laurier-cerise	Méthode Fordos-Gélis	Méthode Liebig-Denigès	Méthode Buignet-Guérin
1° <i>Codex</i> .			
Echantillon N° 1..	0 gr. 927	0 gr. 943	0 gr. 945
Echantillon N° 2..	1 gr. 04	1 gr. 07	»
2° <i>Artificielle</i>	1 gr. 155	1 gr. 20	1 gr. 20

Les résultats obtenus sont comparables aux résultats des dosages pratiqués sur les eaux distillées de lin. Il n'est pas plus possible de doser l'acide cyanhydrique de l'eau distillée de lin que, le même acide, dans l'eau distillée de laurier-cerise, par la méthode de FORDOS et GÉLIS. L'action perturbatrice de l'aldéhyde benzoïque semble comparable, bien que d'un ordre de grandeur plus faible, à celle de l'acétone.

(18) De la forme suivante :
$$\begin{array}{c} \text{R} \\ \text{R}' \end{array} > \text{C} < \begin{array}{c} \text{OH} \\ \text{CN} \end{array}$$

(19) Provenant de la Pharmacie centrale des Hôpitaux de Paris.

Nous nous sommes assuré que le bicarbonate de potassium ne favorisait aucune action de l'iode sur l'acétone et l'aldéhyde benzoïque en l'absence d'acide cyanhydrique.

Conclusions

De toutes ces expériences, il résulte que des trois méthodes de dosages employées, seule la méthode LIEBIG-DENIGÈS est exacte et pratique.

Le procédé FORDOS et GÉLIS est à rejeter pour le dosage de l'acide cyanhydrique, dans la graine et le tourteau de lin, pour deux raisons : d'abord la réaction utilisée manque de spécificité, parce que les composés susceptibles de réagir avec l'iode sont nombreux ⁽²⁰⁾, et, ensuite, elle est inexacte, probablement par suite de la réaction de l'acide cyanhydrique sur l'acétone.

La méthode BUIGNET-GUÉRIN est exacte, mais elle n'est pas pratique, parce que le virage indiquant le terme du dosage n'est pas assez net. Il faut alors faire un premier dosage approximatif, suivi d'un second qui donne le chiffre exact. Le dosage est, non seulement rendu plus long, mais il est aussi impraticable parce qu'on ne dispose pas toujours d'une quantité suffisante de liquide à doser.

Il reste la méthode LIEBIG-DENIGÈS qui est spéci-

(20) A ce sujet nous ferons remarquer qu'on pourrait faire de toute pièce une eau distillée de laurier-cerise avec de l'essence d'amandes amères et une petite quantité d'hyposulfite de soude, dont le titre en HCN serait exactement celui fixé par le Codex, si on le dosait par la méthode à l'iode. On pourrait également diluer l'eau de laurier-cerise tout en maintenant son titre en HCN.

fique, exacte, rapide. Elle s'applique dans tous les cas où il faut doser l'acide cyanhydrique.

Nous l'avons appliquée au dosage de l'acide cyanhydrique des échantillons de graines de lin que nous possédions. Nous en exposons les résultats dans un tableau donnant également la teneur en huile de ces échantillons, que nous avons placé plus loin, au chapitre se rapportant à l'extraction de l'huile. Il permet de comparer les quantités d'huile et d'acide cyanhydrique dans les différentes graines examinées.

C'est un échantillon de graines de lin Bombay qui nous a fourni la plus forte teneur en HCN : 0 gr. 49 p. 1.000. Ce sont, d'ailleurs, les graines originaires des Indes qui contiennent le plus de linamarine, comme le prouvent nos dosages. Après elles, viennent les graines de lin de pays, de lin commun, de lin Maroc et Plata et certains lins à fibres. Il convient de signaler la faible proportion en glucoside cyanogénétique des graines de lin de Chypre et de Tunisie. Enfin, ces dosages nous ont permis de mettre en évidence deux faits remarquables sur lesquels nous reviendrons. Ce sont :

1° La forte teneur en acide cyanhydrique des graines des deux variétés de *Linum grandiflorum* à fleurs rouges et à fleurs roses.

2° Au contraire la faible teneur des graines du *Linum perenne* à fleurs blanches et du *Linum usitatissimum* également à fleurs blanches.

DEUXIÈME PARTIE

CHAPITRE PREMIER

Le travail de la graine de lin dans les huileries

Avant d'étudier le tourteau de lin, au double point de vue de sa toxicité et de son utilisation plus rationnelle, nous allons exposer rapidement les procédés d'extraction de l'huile de lin qui le laissent comme **résidu**.

Actuellement, deux procédés généraux, pour l'extraction des huiles des graines oléagineuses, partagent la faveur des industriels. Ce sont, premièrement, l'extraction par pression sous ses différentes formes (presses marseillaises, presses anglo-américaines, presses continues) ; deuxièmement, l'extraction par dissolvant organique (diffusion, percolation, enrichisse-

ment progressif). Il n'entre pas dans notre sujet de traiter en détail ces procédés de l'industrie actuelle de l'huilerie qui, d'ailleurs, ne sont pas tous appliqués en grand à l'extraction de l'huile de lin ; on les trouvera exposés dans l'ouvrage de M. H. JUMELLE (1), ou encore, dans un article plus récent de M. Em. ANDRÉ (2) dans la *Revue Scientifique*.

La graine de lin est presque uniquement traitée par pression. Ce traitement s'est d'ailleurs modifié et, aujourd'hui, l'huile de lin n'est plus extraite comme auparavant : c'est-à-dire, par deux pressions successives, la première à froid, la seconde à chaud, de telle sorte qu'on obtenait, ce qu'on appelait en langage technique, l'huile de froissage (1^{re} pression) et l'huile de rebat (2^e pression). Ces opérations étaient effectuées sans addition d'eau. De nos jours, on ne trouve pas dans le commerce le résidu correspondant à la première opération : expression à froid *sans addition d'eau*. Cependant, elle est encore pratiquée dans certains pays, comme la Russie, la Pologne ou la Hongrie, où l'huile est encore destinée à l'alimentation (3). Même en France, il existe dans certaines régions du Centre-Ouest (Touraine, Limousin, Poitou) des huileries qui fabriquent de l'huile de lin comestible et qui pourraient vendre de petites quantités de tourteau, obtenues sans addition d'eau ; l'huile

(1) H. JUMELLE. — Les huiles végétales. Paris, 1921, p. 26 à 61.

(2) Em. ANDRÉ. — L'industrie moderne de l'huilerie. *Revue Scientifique*, 1924, **62**, p. 109.

(3) H. JUMELLE. — Les huiles végétales. Paris, 1921, p. 293.

ainsi extraite est à peu près uniquement employée pour le coupage de l'huile de noix (4).

En réalité, le tourteau de lin que l'on trouve actuellement dans le commerce provient, presque entièrement, de la pression de la graine de lin *avec addition d'eau* (5). C'est qu'en effet, dans l'industrie des oléagineux, on répartit les graines en deux classes :

1° Rentrent dans cette classe les graines qui rendent une quantité inférieure ou égale à 30 % (lin, coton, etc.). Les graines ne sont alors pressées qu'une fois, parce qu'il est trop onéreux d'opérer l'extraction de l'huile en deux temps.

2° Dans cette catégorie, on classe les graines qui donnent plus de 30 % d'huile (coprah, arachide, ricin, etc.), et que l'on traite par deux pressions : la première après simple broyage, la seconde après traitement à la vapeur d'eau.

La graine de lin, contenant de 30 à 40 % d'huile, n'en fournit pas plus de 25 à 30 % par pression, par conséquent on la presse une seule fois. Il s'agit donc de lui faire rendre un maximum d'huile, en un seul traitement ; c'est pour cela qu'on ajoute de l'eau, qui, pénétrant dans les cellules, favorise l'expulsion de leur contenu. Au reste voici exposée, très brièvement, la manière dont on opère :

Les graines soumises à un bon criblage (6) sont

(4) EM. ANDRÉ. — Sur la farine de lin déshuilée. *Journ. Pharm. et Chim.*, 1928, (8), 7, p. 483.

(5) Cependant depuis que le Supplément du Codex a autorisé, en 1925, l'emploi du tourteau de lin, sous certaines conditions, quelques maisons fabriquent un tourteau spécial pour usages pharmaceutiques.

(6) Il faut que les graines de lin ne contiennent pas plus de 3 à 4 % d'impuretés.

broyées. Le broyage est poussé jusqu'à la limite d'action des broyeurs anglo-américains à 5 cylindres. La pâte obtenue est portée au chauffoir, puis on y ajoute une petite quantité d'eau. La température à laquelle on travaille n'est pas très élevée : elle est d'environ 50 à 55°. La pâte de graines, ainsi humidifiée, est ensuite distribuée dans les « scourtins » si l'on emploie la presse marseillaise, ou, dans la machine à mouler, où elle subit une pression préalable, si on utilise les presses anglo-américaines. La pression est maintenue à sa plus haute puissance pendant une demi-heure environ, quoique la plus grande partie de l'huile se soit déjà écoulée au bout de trois ou quatre minutes (7). Les tourteaux sont passés à la machine à parer et les rognures sont à nouveau traitées.

Ce procédé est en train de se modifier par la substitution à la presse hydraulique de la presse d'ANDERSON ou presse continue ; ce genre de presse, qu'on appelle « expellers » en Amérique, produit un travail continu et exige peu de main-d'œuvre. Le principe d'après lequel fonctionne cette presse est des plus simples : c'est celui du hachoir universel, que l'on connaît bien. L'orifice de sortie de la presse est obturé presque complètement par un cône d'acier très dur, ne laissant qu'une faible lumière circulaire. Les graines, broyées par le mouvement d'une vis sans fin, sont poussées contre le cône de fermeture et avec une force d'autant plus grande que la lumière, par laquelle la matière broyée doit s'échapper, est plus

(7) H. JUMELLE. — Les huiles végétales. Paris, 1921, p. 294.

étroite. L'enveloppe cylindrique dans laquelle s'opèrent broyage et pression, étant finement perforée, l'huile s'écoule, tandis que la farine déshuilée s'échappe par la lumière circulaire de sortie.

Cette presse, dont le principe est très séduisant, a notamment, en ce qui concerne la graine de lin, un grave inconvénient. Pendant la marche, il se produit un échauffement, parfois considérable, qui oblige à travailler la pâte de graines en présence d'eau ; à cet effet on fait arriver, en même temps que la pâte, un mince filet d'eau à l'entrée de la presse. Cette addition et la température assez élevée à laquelle est portée la graine écrasée, ne favorisent pas la production d'un tourteau pour utilisations pharmaceutiques. Il se présente sous forme de lames écailleuses, en morceaux compacts, et n'a pas meilleur aspect que le tourteau que l'on retire des presses hydrauliques.

Industriellement, l'huile de lin est très rarement extraite par les dissolvants. En 1928, M. Em. ANDRÉ ⁽⁸⁾ n'avait pas trouvé dans le commerce de tourteau de lin ainsi préparé. Il semble possible que ce genre d'extraction, qui présente beaucoup d'avantages, arrive à prendre une grande importance pour le traitement de la graine de lin, de nouveaux procédés ayant été étudiés à ce sujet.

(8) Em. ANDRÉ. — Sur la farine de lin déshuilée. *Journ. Pharm. et Chimie*, 1928, (8), **7**, p. 484.

CHAPITRE II

La toxicité du tourteau de lin Son emploi dans l'alimentation du bétail

Historique

Les procédés d'extraction de l'huile de lin n'ont aucune influence, semble-t-il, sur la toxicité du tourteau qui, d'ailleurs, n'a été bien déterminée que depuis quelques années. En effet, depuis fort longtemps, l'homme a employé pour sa propre nourriture, comme pour celle des animaux domestiques qu'il élève, des substances végétales contenant des glucosides cyanogénétiques. J. J. VIREY ⁽¹⁾, en 1816, signalait le danger de la vente de certains macarons aux amandes amères dont les Parisiens raffolaient ; à ce sujet, il fait de judicieuses remarques sur l'emploi des aliments toxiques. L'année suivante, dans un

(1) J. J. VIREY. — Sur les macarons aux amandes amères. *Journ. de Pharm.*, 1816, (2), 2, p. 204.

article sur le Tapioca, alors nouvellement introduit en France et en Europe, il signale le goût prononcé des animaux pour le suc laiteux du manioc malgré sa toxicité (2).

Quant à la graine de lin, il est probable qu'elle a servi de nourriture à l'homme, surtout dans les classes pauvres. A l'heure actuelle, elle est encore employée à cet usage. En Erythrée, où le lin a toujours été cultivé, les indigènes préparent, avec les graines de lin, une soupe appelée « *sealhi* » (3). De temps immémorial on utilise le tourteau de lin, en Flandre, sous le nom d'« *oliebrood* » (4). Dans quelques parties de la Russie, on faisait entrer les graines de lin dans la confection du pain pour les hommes (5). En Allemagne, même, on aurait fait du pain, avec le tourteau de lin (6).

Malgré ces exemples, l'usage de la graine et du tourteau de lin, dans un but alimentaire pour l'homme, était et reste très réduit. C'est surtout pour l'alimentation des animaux que le résidu de pression de la graine de lin est réservé.

L'usage alimentaire des tourteaux remonte, sans doute, à l'époque où l'on a su produire de l'huile à partir des graines oléagineuses ; mais si l'on en croit

(2) J. J. VIREY. — Sur le Tapioca ou tipiac, aliment nouveau apporté en Europe. *Journ. de Pharm.*, 1817, (2), 3, p. 41.

(3) F. MICHOTTE. Le lin. Paris, 1928, p. 355.

(4) CORNEVIN. — Des résidus industriels dans l'alimentation du bétail. Paris, 1892, p. 222.

(5) B. DECUGIS. — Les tourteaux de graines oléagineuses. Toulon, 1876, p. 338.

(6) F. MICHOTTE. — Le lin. Paris, 1928, p. 360.

DECUGIS (7), cet emploi n'a été bien connu que vers l'année 1700. LÉMERY (8), dans sa Pharmacopée Universelle, signalait l'emploi de la pâte d'amandes amères « qui est un poison pour les poules et qui ne fait aucun mal aux autres animaux ». Cette affirmation est bien osée ; cependant, soit qu'on n'y ait pas attaché une propriété nocive, soit qu'on n'ait pas signalé les accidents, l'emploi de ce tourteau semblait être assez répandu.

Il faut arriver en 1817 pour trouver un cas d'empoisonnement de deux vaches, produit par un tourteau à glucoside cyanogénétique. C'est un pharmacien de Briançon, CHANCEL (9), qui décrit cet accident provoqué par un tourteau provenant de l'extraction de l'huile d'amande de prunier des Alpes (10).

L'auteur nous apprend que l'huile douce des noyaux de ce prunier était très estimée et que le gâteau résultant de son extraction était considéré par le « vulgaire » comme extrêmement propre à l'engraissement prompt des animaux, si on leur en donnait en petites quantités (une poignée délayée dans l'eau). Des deux vaches intoxiquées, l'une mourut malgré les efforts des vétérinaires et, l'autre était bien près de faire de même, lorsque l'auteur la sauva

(7) B. DECUGIS. — Les tourteaux de graines oléagineuses. Toulon, 1876, p. 3.

(8) LÉMERY. — Pharmacopée Universelle. Paris, 1725, p. 882.

(9) J.-J.-L. CHANCEL. — Sur un empoisonnement des bestiaux par le pain d'amandes du Prunier des Alpes. *Journ. de Pharm.*, 1817, (2), 3, p. 275.

(10) D'après VIREY, *Journ. de Pharm.*, 1817, (2), 3, p. 277, il s'agirait du *Prunus Padus* L. Pour d'autres auteurs il s'agirait du *Prunus brigantia* Vill.

en lui faisant absorber une solution étendue de sulfate de fer ⁽¹¹⁾.

Ce sont là tous les renseignements que nous avons pu trouver dans les publications antérieures à 1817, au sujet d'accidents provoqués par des tourteaux cyanhydriques. Nulle part, il n'est question du tourteau de lin à ce propos. Cependant, il devait être très utilisé, puisque SOUBEIRAN et GIRARDIN ⁽¹²⁾, dans le premier mémoire sur les tourteaux que nous connaissions, disent que le tourteau de lin occupe le premier rang parmi eux. Il faisait l'objet d'une exportation considérable en Angleterre ⁽¹³⁾. Il se vendait déjà, à cette époque, à un prix supérieur à celui des autres tourteaux ⁽¹⁴⁾. Ces auteurs nous renseignent également sur les quantités que l'on en donnait aux animaux : « On donne ordinairement, dans les bonnes exploitations du nord de la France, 500 gr. de tourteau de lin par jour, le premier mois, 1.000 gr. le deuxième et 1.500 le troisième. » Mais ces quantités pouvaient être plus élevées et aller jusqu'à 6 kgr. 840 de ration journalière, d'après certains agronomes spécialisés dans l'engraissement des bestiaux ⁽¹⁵⁾. Malgré ces doses élevées, SOUBEIRAN et GIRARDIN ne citent

(11) J.-J.-L. CHANCEL. — *Loc. cit.*, p. 277.

(12) E. SOUBEIRAN et J. GIRARDIN. — Mémoire sur les tourteaux de grains oléagineux. *Journ. de Pharm.*, 1851, (3), **19**, p. 87 à 103.

(13) 120.000.000 de kilogrammes par an, de 1836 à 1840, et 254.361.000 de 1840 à 1847.

(14) Pendant les années 1845, 1846, 1847, le tourteau de lin était d'un prix élevé allant jusqu'à 24 francs les 100 kilos. En 1849, il valait seulement 15 fr. 50, mais toujours plus que les autres tourteaux.

(15) E. SOUBEIRAN et GIRARDIN. — *Loc. cit.*, p. 102.

aucun cas d'intoxication et voici ce qu'ils en disent : « La pratique considère les tourteaux de lin comme les plus nutritifs. Leur nature mucilagineuse, leurs propriétés adoucissantes et leur prix ordinairement plus élevé, les font employer plus spécialement pour les bêtes malades ou prêtes à mettre bas. Ils sont préférés à tous les autres pour les vaches laitières ». Pour employer ces tourteaux, on les délayait dans l'eau tiède, mêlés aux autres aliments (en Flandre avec la drêche des brasseurs).

Après SOUBEIRAN et GIRARDIN, de nombreux auteurs ont étudié les résidus de pression de diverses graines et leur utilisation à l'alimentation des animaux. Aucun ne signale d'accidents survenus par suite de l'absorption du tourteau de lin. Tous sont unanimes à déclarer sa supériorité sur tous les autres. DECUGIS (16), en 1876, établit une liste des tourteaux dangereux où figurent les tourteaux d'amandes amères et de fruits à noyaux, les tourteaux de ricin, etc..., mais celui de lin n'y figure pas. Au contraire, il occupe le premier rang des tourteaux alimentaires. CORNEVIN (17), en 1892, alors que la linamarine venait d'être découverte, ne signale pas d'accidents, quand il nourrit des poulains de huit à quinze mois, avec un kilogramme de tourteau de lin par jour. Il le donne surtout en *buvées chaudes* après l'avoir bien écrasé. GAROLA (18) souligne aussi la vogue de ce résidu de

(16) E. DECUGIS. — Les tourteaux de graines oléagineuses. Toulon, 1876, p. 311.

(17) CORNEVIN. — Des résidus industriels dans l'alimentation du bétail. Paris, 1892, p. 223.

(18) GAROLA. — Contributions à l'étude des tourteaux alimentaires. Chartres, 1892, p. 6.

l'huilerie à cause de sa richesse nutritive et de sa nature mucilagineuse. Tous les animaux en sont friands, chevaux, bœufs, moutons, porcs.

C'est en 1895, que LARBALÉTRIER ⁽¹⁹⁾ cite les premiers accidents provoqués par le tourteau de lin. En 1891, on avait signalé la mort de trois chevaux, survenue à la suite de la consommation de certains tourteaux de lin ; mais leur analyse révéla une falsification par du tourteau de ricin. On attribua à ce dernier la cause de l'intoxication, ne songeant nullement à la linamarine. Plus loin, le même auteur signale que les tourteaux, notamment, ceux de lin et de coton, ont souvent produit des accidents, même s'ils ne sont pas falsifiés. D'après le Docteur VÆLCKER ⁽²⁰⁾, cet état de chose serait dû à ce qu'ils ont été trop fortement pressés pour obtenir davantage d'huile et, ainsi, ils sont plus « durs que du bois », ce qui provoque des indigestions et des inflammations intestinales. Il conseille de les pulvériser avant l'emploi. Dans toutes ces publications, on n'a jamais songé à attribuer à la présence d'acide cyanhydrique les accidents constatés.

Dans l'ouvrage, cependant très bien documenté, de COLLIN et PERROT ⁽²¹⁾, paru en 1904, et dans celui de FRITSCH ⁽²²⁾, paru en 1907, les auteurs ne signalent aucun accident provoqué par la présence de linama-

(19) LARBALÉTRIER. — Les tourteaux de graines oléagineuses comme aliments et engrais. Paris, 1895, p. 184.

(20) Cité par LARBALÉTRIER. — *Loc. cit.*, p. 187.

(21) E. COLLIN et E. PERROT. — Les résidus industriels de la fabrication des huiles et des essences. Paris, 1904.

(22) J. FRITSCH. — Culture des plantes oléagineuses et textiles. Paris, 1907, p. 125.

rine. Cependant COLLIN et PERROT ont fait une étude détaillée de ce tourteau et de ses falsifications et, si l'on avait connu, à cette époque, des intoxications bien caractérisées, dues à la présence du glucoside cyanogénétique, ils n'auraient certainement pas manqué de les signaler.

FRITSCH signale que dans le cas où l'on donne le tourteau sous forme de buvées chaudes, il dégage souvent une légère odeur d'amandes amères et il ajoute : « due à la présence de traces d'amygdaline (?) qui est loin d'être nuisible ».

C'est en 1906, qu'on relève des accidents mortels, dus, non pas au tourteau de lin, mais à la plante entière absorbée comme fourrage. Plusieurs vaches furent ainsi empoisonnées dans les Indes en 1905 ⁽²³⁾. HENRY et AULD ⁽²⁴⁾, en Angleterre, commentèrent ces accidents, analysèrent des tourteaux de lin et, après avoir prouvé qu'ils contenaient, comme on devait s'y attendre, de l'acide cyanhydrique combiné, ils cherchèrent les raisons pour lesquelles ce tourteau n'était pas toxique pour les animaux. Deux échantillons de tourteau de lin, préparés avec des graines pures à 98 %, ont été analysés par ces auteurs. Ils ont trouvé respectivement 0 gr. 28 et 0 gr. 41 par kilogr. d'acide cyanhydrique. Néanmoins, disent-ils, il ne semble pas qu'aucun cas d'empoisonnement par le tourteau de lin, ait été signalé et ils expliquent cela par la des-

(23) LEATHER. — *Agric. Journ. India*, 1906, **1**, p. 225.

(24) T. A. HENRY and S. J. M. AULD. — The occurrence of cyanogenetic glucosides in feedings-stuffs. *Journ. of Soc. of chem. Industry*, 1908, **27**, p. 430.

truction par la chaleur, de l'enzyme contenue dans la graine, pendant l'obtention de l'huile.

Bref, les premiers accidents, réels et constatés, provoqués par l'acide cyanhydrique du tourteau de lin, sont signalés, presque en même temps, par S. H. COLLINS (25) et S. J. M. AULD (26), en Angleterre. Le premier a fait des expériences sur l'action de l'acide chlorhydrique, qui ralentit ou arrête l'activité de l'enzyme de la graine de lin. Il en est de même de la cellulose, du sucre, du chloroforme, etc. L'auteur conclut, de tous ces faits, que l'acidité de l'estomac ajoutée à celle de l'herbe verte, empêche l'enzyme d'agir sur le glucoside cyanogénétique, de telle sorte qu'il n'y a pas d'acide cyanhydrique produit. Il ouvrirait ainsi une discussion sur la toxicité ou la non-toxicité du tourteau de lin, discussion qui continue encore aujourd'hui.

Peu après, le Docteur AULD étudie la question au point de vue de la non-toxicité du tourteau pour les ruminants dont la réaction stomacale est alcaline. Il conclut que l'alcalinité de la salive, secondée par l'action de la cellulose de la ration, produirait l'innocuité du tourteau de lin pour ces animaux. Les intoxications constatées proviendraient de l'ingestion d'aliments fermentés et acides, qui, neutralisant en

(25) S. H. COLLINS. — The rate of evolution of hydrocyanic acid from under digestive conditions. *Journ. of Soc. of chem. Industry*, 1912, **31**, p. 507.

(26) S. J. M. AULD. — *Journ. of Agricultural Science*, 1913, **5**, 4, p. 45.

partie l'alcalinité de l'estomac, n'empêcheraient plus l'action de l' « émulsine » (27).

En 1914, S. H. COLLINS collaborant avec BLAIR (28), signale un cas d'empoisonnement provoqué par un tourteau de lin, dans le Westmorland, et reprend la question de la toxicité. Il signale des graines de lin contenant beaucoup plus d'acide cyanhydrique (0 gr. 038 %) que le tourteau incriminé. Il constate à nouveau l'action inhibitrice de l'acide chlorhydrique sur l'enzyme du lin. Dans le cas des ruminants, il explique que la plus grande partie de l'acide cyanhydrique doit s'évaporer dans l'air pendant la rumination. D'autre part, il conseille de traiter le tourteau, soigneusement pulvérisé, par de l'eau très chaude, de façon à détruire l'enzyme, avant de le distribuer aux animaux.

Des chevaux ayant présenté des intoxications à la suite d'ingestion de tourteau de lin, M. KOHN-ABREST (29) fit des dosages d'acide cyanhydrique dans deux tourteaux et trouva respectivement 0 gr. 038 et 0 gr. 029 % d'acide cyanhydrique. Il en conclut que leur teneur en HCN, voisine de celle que fournissent les haricots de Birmanie, doit les faire éliminer de l'alimentation. Il propose de limiter la vente des

(27) Plusieurs auteurs emploient le terme d'émulsine en parlant de l'enzyme de la graine de lin. En réalité il faudrait le réserver à l'enzyme des amandes amères : ces deux ferments étant différents.

(28) S. H. COLLINS and BLAIR (H.) — The rate of liberation of hydrocyanic acid in the linseed. *The Analyst*, 1914, **39**, 455, p. 70 à 72.

(29) E. KOHN-ABREST. — Les tourteaux de lin cyanhydriques. *Ann. des Falsif. et des Fraudes*, 1920, **13**, p. 482.

tourteaux, à ceux qui ne contiennent pas plus de 0,020 % d'acide cyanhydrique.

M. BARISHAC ⁽³⁰⁾ s'élève contre cette conclusion. Il signale qu'il a vu des bovidés absorber, sans accidents aucun, pendant plus de quinze ans, des rations journalières de 2.500 grammes de tourteaux secs d'amandes amères et de noyaux d'abricots, contenant 0 gr. 25 et 0 gr. 30 p. 1.000 d'acide cyanhydrique. Il en est de même pour les tourteaux de lin. Il a fait ingérer à des bovins, à raison de 4 kilogrammes par jour, pendant dix jours, des tourteaux de lin du Maroc et de lin de pays et n'a constaté aucun trouble intestinal. Il croit que cette innocuité résulte de l'action de l'eau et de la chaleur que le tourteau subit pendant sa préparation.

M. Ch. BRIOUX ⁽³¹⁾ partage cette manière de voir. Il montre la rareté des accidents occasionnés par le tourteau de lin. Il cite les expériences du « Board of Agriculture and Fisheries » ⁽³²⁾. Des graines de lin, contenant 0 gr. 026 % d'HCN, donnèrent deux tourteaux, par traitement à froid et à chaud. Le premier produisait 0 gr. 038 % d'HCN, il fut donné à une génisse, pendant huit jours consécutifs, à la dose de 6 kgr 250 ⁽³³⁾ ; le second, titrant 0 gr. 032 % d'HCN, nourrit une autre génisse dans les mêmes condi-

(30) M. BARISHAC. — Les tourteaux cyanhydriques. *Ann. des Falsif. et des Fraudes*, 1920, **13**, p. 487.

(31) Ch. BRIOUX. — L'acide cyanhydrique des tourteaux de lin. *Ann. des Falsif. et des Fraudes*, 1921, **14**, p. 23-27.

(32) Hydrocyanic acid from Linseed cake. *Journ. of the Board of Agricul.*, 1912, **19**, 8, p. 30.

(33) Ce qu. faisait une dose journalière de 2,41 gr. d'acide cyanhydrique.

tions (34). Aucun effet défavorable ne fut constaté. M. Ch. BRIOUX signale également qu'un tourteau, contenant 0 gr. 065 % d'HCN, était pris avec répugnance par les animaux auxquels on le donnait, mais qu'il n'avait provoqué aucun phénomène toxique.

M. ROTHÉA (35) remet la question en discussion en approuvant les conclusions de M. KOHN-ABREST. Il montre que, contrairement à ce qu'on avait dit jusqu'alors, l'alcalinité est favorable au dédoublement du glucoside cyanogénétique ; qu'en conséquence celui-ci est complètement décomposé dans la panse des ruminants, mais il n'y est pas absorbé et il est rejeté pendant la rumination. Chez les monogastriques, l'acidité du suc stomacal peut retarder l'action de l'enzyme, mais ne peut l'empêcher quand les aliments passent dans l'intestin. Il signale un travail paru en Amérique, sur l'action toxique du tourteau de lin pour les truites (36). Comme conclusion à son travail, il demande la réglementation de la vente du tourteau de lin.

Enfin, les deux derniers cas d'empoisonnements que nous ayons trouvés, datent de 1926. Ils sont signalés par HOLMBØE (37), en Norvège. Il s'agit de deux empoisonnements typiques, par l'acide cyanhydrique, de veaux auxquels on avait donné comme nourriture

(34) Ou 2 gr. 03 d'acide cyanhydrique par jour.

(35) ROTHÉA. — Les tourteaux de lin à glucoside cyanogénétique. *Ann. des Falsif. et des Fraudes*, 1921, **14**, p. 142 à 148.

(36) L. H. ALMY and R. K. ROBINSON. — *Journ. of biological Chemistry*, 1920, **43**, p. 97-111.

(37) HOLMBØE. — Empoisonnement cyanhydrique par des tourteaux de lin. *Norsk Veterinartidsskrift*, 1926, par *Journ. Pharm. de Belgique*, 1927, **9**, p. 472.

des tourteaux de lin contenant 0 gr. 40 et 0 gr. 16 d'HCN p. 1.000. L'auteur dit que si l'on chauffe la farine de lin à 100°, on détruit le ferment et l'action toxique disparaît. Dans la fabrication de l'huile, on ne détruit pas le ferment. Comme les tourteaux de lin sont délivrés par les pharmaciens, l'auteur propose d'inscrire dans la pharmacopée un essai, comportant le dosage de l'acide cyanhydrique.

Il ne nous appartient pas, dans un travail comme le nôtre, d'apporter des conclusions à tous ces exposés et de départager les avis exprimés, d'autant plus que certaines expériences physiologiques seraient probablement nécessaires. Nous nous permettons quelques simples remarques :

1° L'industrie de l'huilerie produit plus de 2.000.000 de tonnes de tourteaux de lin par an. Ce résidu est à peu près entièrement réservé à la nourriture du bétail ; ce qui représente, par conséquent, plus de 2.500.000 animaux consommant une ration journalière moyenne de deux kilogrammes de tourteau. Or, les accidents doivent se chiffrer par 50 environ, depuis une dizaine d'années, bien que nous n'ayons pas trouvé de statistique à ce sujet. C'est, par conséquent, une proportion infime de cinq accidents chaque année pour 2.500.000 animaux environ.

2° Il est peu probable que le ferment, dédoublant la linamarine, soit détruit pendant l'extraction de l'huile, parce que la température à laquelle on travaille, n'est pas assez élevée (50° à 55°).

3° On peut penser qu'une partie de la linamarine est détruite pendant la préparation de la nourriture

des animaux. Habituellement, on utilise le tourteau dans ce but, soit en le faisant cuire dans l'eau, soit en le faisant tremper un certain temps dans l'eau tiède, généralement mêlé aux autres aliments. Rarement on le donne à l'état sec. Il n'est pas invraisemblable de penser qu'une partie importante de l'acide cyanhydrique est chassée pendant cette opération.

CHAPITRE III

Titre en acide cyanhydrique des tourteaux de lin

A. — Titre en acide cyanhydrique des tourteaux de lin du commerce

Les tourteaux de lin que l'on trouve dans le commerce ont des origines très différentes, aussi peut-on s'attendre à de grandes variations dans leur titre en acide cyanhydrique. C'est ce que montrent les résultats que nous avons obtenus en leur appliquant la méthode de dosage LIEBIG-DENIGÈS :

Désignation des tourteaux	HCN p. 1.000 en gr.
Tourteau Roberty	0,16
Tourteau Loiseau	0,40
Tourteau tordoir (Rouen).....	0,65
Poudre de lin (1).....	0,12
Tourteau N° 1 (2).....	0,20
» N° 2 (2).....	0,19
» N° 3 (2).....	0,60

(1) Sous ce nom on désigne, dans les Hôpitaux militaires, un tourteau de lin pulvérisé qui remplace parfois la farine de lin. Nous remercions M. le pharmacien commandant en retraite LOISEAU, qui nous a donné ce produit alors qu'il dirigeait l'Entrepôt pharmaceutique de Saint-Cyr.

(2) Ces produits sont des farines de lin, en partie déshuilées, utilisées dans les Hôpitaux de l'Assistance Publique, à Paris.

Voici quelques chiffres déterminés par différents auteurs ; ils ne sortent pas des limites trouvées ci-dessus. Le Ministère de l'Agriculture d'Angleterre donne les résultats suivants :

Tourteau de lin Calcutta.....	0,38
» »	0,32

M. Ch BRIOUX ⁽³⁾ a trouvé des teneurs en acide cyanhydrique variant de 0 gr. 20 à 0 gr. 40 pour 1.000. Il a signalé un tourteau qui en contenait 0 gr. 65.

MM. KOHN-ABREST et BOULIGAUD ⁽⁴⁾ citent les exemples suivants :

Origine	HCN p. 1.000
Inconnue.....	0,38
La Plata	0,297

MM. BUSSARD et BRIOUX ⁽⁵⁾ ont donné récemment les résultats suivants :

Tourteau de lin Bombay.....	0,54
» » d'Amérique.	Traces
» » Screw-Press.	0,34
» » de pays	0,29
» » d'amérique	0,50
» » d'origine inconnue	0,65

La plupart de ces chiffres sont deux, trois et même quatre fois plus élevés que ceux qui correspondent à la tolérance accordée pour la vente des haricots toxiques, et cependant, le tourteau de lin est consommé chaque jour en quantités importantes.

(3) Ch. BRIOUX. — *Loc. cit.*, p. 25.

(4) KOHN-ABREST. — *Traité de chimie toxicologique*, 1924, **1**, p. 334.

(5) L. BUSSARD et Ch. BRIOUX. — *Tourteaux*, Paris, 1925, p. 226.

Il serait inutile de décrire ces tourteaux et de montrer leurs falsifications. Nous ne pourrions mieux faire que de répéter ce qui a été traité dans de nombreux ouvrages et, en particulier, d'une façon très complète dans celui de MM. E. COLLIN et E. PERROT (6).

B. — Titre en acide cyanhydrique des tourteaux obtenus au laboratoire à l'aide des dissolvants

Complètement déshuilés, ces tourteaux sont, de ce fait, plus riches en principes cyanogénétiques que les précédents, si, toutefois, le solvant employé pour l'extraction n'entraîne pas une partie du glucoside.

Voici les résultats que nous avons eus en titrant l'acide cyanhydrique dans plusieurs tourteaux obtenus par extraction de l'huile par l'éther de pétrole :

Désignation de la graine	HCN p. 1.000 calculé (7)	HCN p. 1.000 trouvé
—	—	—
Lin de Russie, Mer Noire.....	0,25	0,26
Lin à fleurs blanches.....	0,19	0,20
Lin Bombay (Rocca Tassy et de Roux).	0,70	0,67
Lin commun (Vilmorin).....	0,47	0,46
Lin de pays.....	0,39	0,39
Lin germé (Pharmacie centrale de France)	0,52	0,53

(6) E. COLLIN et E. PERROT. — Les résidus industriels de la fabrication des huiles et des essences, Paris, 1904, p. 195-208.

(7) Calculé d'après la teneur en HCN et en huile de la graine puisque la linamarine est insoluble dans l'huile.

On voit que, dans le tourteau déshuilé par ce dissolvant, on retrouve entièrement l'acide cyanhydrique de la graine et qu'il est facile de calculer la teneur en HCN de ce tourteau connaissant la teneur en HCN et en huile de cette dernière. Nous avons donné, dans la troisième partie de notre travail, un tableau comparatif de la teneur en huile et en acide cyanhydrique de chaque échantillon de graine que nous avons étudié ; il permettra de faire facilement ce calcul.

Avec le trichloroéthylène, les résultats sont semblables :

	HCN calculé	HCN trouvé
Lin de pays.....	0,41	0,40

Par contre, le benzène pur semble entraîner une petite quantité de linamarine :

	HCN calculé	HCN trouvé
Lin de pays.....	0,40	0,35

Enfin les dissolvants, benzène et éther de pétrole, auxquels on a ajouté de l'alcool absolu, entraînent des quantités assez élevées de linamarine, comme on devait s'y attendre.

CHAPITRE IV

Etude des tourteaux obtenus au laboratoire par dégraissage de la graine de lin au moyen des dissolvants

Les tourteaux complètement dégraissés par les dissolvants sont tout à fait différents, par leur aspect, des tourteaux du commerce. Ceux-ci sont obtenus par pression, presque toujours avec addition d'eau. Si l'eau présente l'avantage de gonfler les cellules qui éclatent ensuite plus facilement sous la pression, elle présente aussi l'inconvénient grave de dissoudre les albumines végétales et de gonfler le mucilage. Le reste de la solution d'albumine, après la pression, jointe à la colle que constitue le mucilage, donne après dessiccation des morceaux de tourteaux d'une grande dureté.

Au contraire, les graines écrasées et déshuilées par dissolvant fournissent des tourteaux qui se présentent sous forme d'une poudre peu colorée, où l'on distingue nettement, à première vue, les débris de

l'amande et les débris des téguments. L'idée vient de suite, en les regardant, de séparer par blutage ce qui est farine (amande dégraissée) de ce qui est son (débris des téguments). On obtient en effet très facilement les trois produits suivants :

1° Une *farine* constituée par les parties qui passent au tamis n° 80 ;

2° Un *son* formé par les débris de la coque de la graine, refus des tamis n° 20 et n° 30 ;

3° Des *recoupettes*, intermédiaires entre la farine et le son, refus des tamis n° 40, n° 60 et même, dans certains cas, du tamis n° 80.

Nous allons étudier rapidement chacun de ces trois produits.

A. — Farine

L'examen microscopique du premier produit de blutage, la farine, montre qu'il est constitué presque uniquement par des grains d'aleurone dont le cristalloïde est très apparent.

Les grains d'aleurone furent découverts en 1855 par le botaniste allemand HARTIG (1). Il triturerait longuement des noisettes, des noix de Para, des graines de cameline, etc., avec de l'huile, et il remarqua que celle-ci retient en suspension, pendant très long temps, une fine poussière blanche. Pour la séparer, il décanta le liquide trouble surnageant les plus gros fragments de graines et l'abandonna pendant longtemps au repos. La poussière blanche gagna lente-

(1) HARTIG. — Ueber das Klebermehl. *Botan. Ztg.*, 1855, **13**, p. 881.

ment le fond des vases ; une nouvelle décantation, suivie de plusieurs lavages du dépôt à l'éther, lui permit d'isoler une petite quantité d'une farine très fine, exempte d'amidon et essentiellement constituée par des substances protéiques. Il l'étudia minutieusement, exposa les caractères microscopiques de ces « *grains de farine* » et leur donna le nom de grains d'aleurone, tiré du mot grec *ἄλευρον* farine (2).

Le botaniste français DUCHARTRE (3) souligna l'importance de cette découverte.

Dans une étude magistrale, publiée en 1872, un autre botaniste allemand, PFEFFER (4), établit que les grains d'aleurone ne sont pas seulement riches en substances albuminoïdes, mais qu'ils contiennent aussi des combinaisons organiques phosphorées, associées à des bases minérales telles que la chaux et la magnésie.

Nous ne parlerons pas de la constitution du grain d'aleurone, qui est suffisamment connue. Nous soulignerons seulement l'importance des sels organiques phosphorés qui entrent dans sa composition et qui furent découverts par PFEFFER. L'importance, au point de vue alimentaire, de ces corps qu'on appelle des *phytines*, est considérable et montre la valeur de la farine de lin proprement dite, constituée presque uniquement par de l'aleurone.

(2) Em. ANDRÉ. — L'utilisation rationnelle des résidus de l'huilerie. *Bull. Soc. d'encour. pour l'Ind. Nat.*, 1929, p. 348-349.

(3) DUCHARTRE. — Sur l'aleurone. *Journ. Pharm. et Chimie*, 1867, (4), 5, p. 290.

(4) PFEFFER. — *Pringsheims Jahrbücher für wissensch. Botanik*, 1872, 3, p. 429. Par Em. ANDRÉ. — L'aleurone des graines oléagineuses, substance alimentaire. *Bull. Acad. d'Agric. de France*, 1929, 14, p. 1292-1303.

Jusqu'à nos jours, l'aleurone n'a pas été utilisée comme elle le mériterait parce qu'elle n'a pas été obtenue industriellement comme l'amidon, cet autre produit important des graines et des fruits. Cette anomalie tient à plusieurs causes, explique M. Em. ANDRÉ (5). La plupart des matières albuminoïdes étant solubles dans l'eau, les grains d'aleurone se vident à son contact d'une partie de leur contenu. La méthode qui permet de séparer les grains d'amidon n'est pas applicable aux grains d'aleurone. En outre, il existe toujours des granulations huileuses dans le protoplasma des cellules où l'on trouve les grains d'aleurone, et l'homme a toujours utilisé les graines oléagineuses comme source d'huiles grasses, sans se soucier beaucoup des autres substances utiles qu'elles contiennent.

Au début du siècle dernier, lorsqu'on commença à fabriquer des huiles de graines, les résidus de pression étaient même détruits, brûlés comme combustible ou immergés. Mais bientôt, on les utilisa pour la nourriture du bétail ou la fumure des terres.

C'est encore l'usage qu'on en fait aujourd'hui, où l'on commence, cependant, à entrevoir leur véritable valeur. Mais les méthodes de travail des huileries modernes produisent des tourteaux dont il n'est guère possible d'extraire, dans un état de pureté suffisant, cette aleurone pour en tirer parti utilement. Nous avons vu qu'il en est tout autrement quand on dégraisse les graines par les dissolvants organiques.

(5) Em. ANDRÉ. — Utilisation rationnelle des résidus de l'huile-rie. *Bull. Soc. d'encour. pour l'Ind. Nat.*, 1929, p. 350.

Or l'aleurone de lin, très riche en matière azotée et phosphorée, serait une matière de choix pour l'alimentation de l'homme et des animaux ; malheureusement, elle contient de l'acide cyanhydrique en assez forte proportion. Des expériences sur un échantillon de farine d'aleurone de la maison ROCCA, TASSY et DE ROUX avaient laissé espérer que le glucoside cyanogénétique se trouvait surtout localisé dans la partie de l'amande adjacente au spermodermes, mais les expériences successivement faites pour éclaircir cette question ont fourni des résultats contradictoires.

Nous avons fait des dosages dans les différentes parties obtenues par blutage ; les résultats qu'ils ont donnés sont résumés dans le tableau suivant. L'amande de la graine de lin contient une grande proportion de glucoside cyanogénétique ; les coques en contiennent beaucoup moins, la moitié dans certains cas, et les recoupettes tiennent le milieu entre ces deux extrêmes.

Tableau donnant la teneur en HCN des différentes parties du tourteau de lin :

Désignation des tourteaux	Son (téguments)	Far. d'amande	Recoup.
T. de lin Calcutta gros gr...	0,27	0,64	0,50
T. de lin Bombay (ROCCA) ..	0,45	0,88	0,66
T. de lin Maroc « Chaouiâ »	0,23	0,45	0,32
T. de lin petites graines....	0,40	0,45	0,41
T. de farine de lin de l'A. P.	0,25	0,56	0,34
Farine d'aleurone DE LAIRE	0,27	0,38	0,24
Farine d'aleurone ROCCA (6)	0,32	0,23	0,36

(6) C'est cette farine qui avait donné l'espérance d'une meilleure répartition de l'acide cyanhydrique dans le tourteau, au point de vue de son utilisation alimentaire.

Il serait très intéressant que l'on trouve un moyen de produire des graines de lin ne contenant que peu ou pas de linamarine, parce que le tourteau de lin et par suite la farine d'aleurone qu'on pourrait en retirer sont très riches en matières nutritives, comme le prouvent les analyses suivantes.

Les premières analyses chimiques du tourteau de lin ont été faites par BOUSSINGAULT et PAYEN (7). Ces auteurs ont trouvé les résultats suivants :

Sels minéraux	8,30
Cellulose.	5,20
Matières grasses	6,00
Amidon; sucre	33,20
Albumine.	33,70
Eau.	13,70
Total.....	100,00

Ils avaient trouvé 5,25 % d'azote.

SOUBEIRAN et GIRARDIN (8), en 1851, étudièrent un grand nombre de tourteaux de lin, de différentes origines (Rouen, Lille, Marseille) et donnèrent comme composition moyenne du tourteau les chiffres suivants :

Eau.	11,00
Huile.	12,00
Matières organiques	70,00
Cendres et sels minéraux.....	7,00
Total.....	100,00

(7) BOUSSINGAULT et PAYEN. — Sur les engrais et leur valeur comparée. *Ann. Chim. et de Phys.*, 1841, (3), **3**, p. 65 et 1842, **6**, p. 449.

(8) SOUBEIRAN et GIRARDIN. — Mémoire sur les tourteaux de graines oléagineuses. *Journ. de Pharm.*, 1851, (3), **19**, p. 89.

D'après ces auteurs, les cendres contiennent 10 % de sels solubles et 90 % de sels insolubles. Les phosphates s'y trouvent en forte proportion : 68 % des cendres comptées comme phosphates des os. Cette teneur importante en phosphates fait du tourteau de lin un aliment précieux, disent-ils.

Après ces travaux, de nombreuses analyses furent faites. On en trouvera l'indication dans l'ouvrage de E. COLLIN et E. PERROT (9). Nous reproduirons cependant, le tableau des analyses de quelques tourteaux de lin faites par la Station agronomique de la Seine-Inférieure, parce qu'on y trouve la composition de certains tourteaux exotiques, notamment ceux de graines de lin blanches qui sont peu connus en France (10).

*Composition chimique moyenne
de quelques tourteaux de lin analysés
à la Station agronomique de la Seine-Inférieure*

Nature des tourteaux	Humidité %	Matières azotées %	Matières grasses %	Extractif non azoté %	Cellulose brute %	Matières minérales %
Tourteau de lin de pays....	12,28	32,94	8,54	33,98	6,44	5,82
» »	10,70	31,50	8,40	36,68	6,62	6,10
Tourteau d'Amérique.....	11,58	35,19	6,14	34,61	7,14	5,34
» Screw-Press	11,92	30,19	11,99	34,92	6,60	4,38
» Bombay.....	11,88	31,94	7,21	35,41	7,17	6,39
» de graines blanches	11,83	33,81	10,60	34,49	6,44	4,70
» d'origine indéter- minée	10,64	35,06	9,60	32,60	6,58	5,52
» »	12,32	32,00	8,70	33,93	6,28	6,78
» »	14,01	31,12	7,86	34,67	6,24	6,15
» »	13,51	31,06	10,32	32,75	7,46	6,90

(9) E. COLLIN et E. PERROT. — Les résidus industriels de la fabrication des huiles et des essences. Paris, 1904, p. 201.

(10) L. BUSSARD et Ch. BRIOUX. — Tourteaux. Paris, 1925, p. 227.

Les matières minérales contiennent du potassium, du sodium, du calcium, en assez forte proportion, de la magnésie, du fer, de la silice, du soufre à l'état de sulfate, etc.

Nous avons fait deux dosages de phosphore et deux dosages d'azote dans deux échantillons de farine d'aleurone de lin. Les résultats obtenus montrent la haute teneur en anhydride phosphorique et en matières azotées :

	Teneur p. 1.000 gr. en :	
	P ² O ⁵	N
Farine d'aleurone de lin (ROCCA, TASSY et DE ROUX)	2,90	8,01
Farine d'aleurone de lin de Russie (Ar- bitres-experts).	2,25	8,14

Ces nombres montrent que la farine d'amande de lin dégraissée serait un aliment précieux, si l'on pouvait arriver à sélectionner des variétés de lin dont les graines soient exemptes de linamarine.

Quelle quantité de farine d'aleurone peut-on retirer de la graine de lin ?

Différents auteurs ont étudié la composition de la graine de lin à ce point de vue. Il résulte de ces travaux que l'amande représente en moyenne la moitié de la graine totale. Dans un travail récent, M. BENASSAYAG ⁽¹¹⁾ a obtenu les valeurs suivantes :

Poids en milligrammes de quatre graines .	Lin Plata Lin Maroc Lin de pays Lin Bombay				
				bold	small
Poids des téguments	9,5	17,1	8,3	12,25	9,00
Poids de l'amande..	11,5	21,5	8,3	12,25	10,00

(11) G. BENASSAYAG. — Farine de moutarde et farine de lin déshuilées. *Thèse Doct. Univ. Paris (Pharmacie)*, 1928, p. 48-50

Si on rapporte ces chiffres à 100 grammes de graines, on a :

Poids des téguments	39,33	42,32	50,63	41,95	42,12
Poids de l'amande..	47,61	53,21	42,70	55,65	46,80

Au laboratoire nous avons obtenu les résultats suivants par blutage de 100 grammes de tourteau entièrement dégraissé :

Désignation des tourteaux	Farine d'amande	Son	Recoupettes
—	—	—	—
T. de la farine de lin A. P.	35,5	44,5	20,0
T. de lin Calcutta grosses gr.	44,0	38,0	25,0
T. de lin de pays petites gr.	33,5	41,5	25,0
T. de lin Bombay (ROCCA)..	37,5	41,5	21,0
T. de lin Maroc (Chaouïa)..	37,0	30,0	32,0

B. — Spermodermes

Mais si la farine d'aleurone est très intéressante, la seconde matière que nous avons séparée du résidu de déshuilage de la graine de lin, l'est aussi à un autre titre.

Le son, constitué par les débris des téguments de la graine, doit son intérêt au mucilage qu'il contient en totalité et absolument intact, contrairement au tourteau obtenu par pression. Le spermodermes constituerait le produit de choix pour la pharmacie, d'une activité accrue, en quelque sorte, par la concentration du mucilage, et d'une conservation indéfinie si on le tient à l'abri de l'humidité.

M. BENASSAYAG a montré que la farine de lin déshuilée donne des cataplasmes qui conservent la chaleur pendant plus longtemps que les cataplasmes faits avec de la farine entière. Il n'y a pas de doute pour que les téguments seuls gardent la chaleur encore plus longtemps. Ils titrent d'ailleurs plus de 20 % en matières mucilagineuses alors que le tourteau préparé par M. BENASSAYAG, contenant encore 8,93 % d'huile, produisait seulement 10 gr. 89 % de mucilage.

Outre cet emploi pharmaceutique, le spermodermes pourrait fournir un produit industriel. Sa composition, que des chimistes étudient actuellement, se rapproche beaucoup de celle des gommes. Les débris des téguments trouveraient un débouché important, comme adjuvant à ces produits, très recherchés par l'industrie (biscuiterie, apprêts).

D'ailleurs, pour donner au bétail l'aleurone de lin, il ne serait probablement ni utile, ni nécessaire, de bluter aussi complètement que nous l'avons fait. On pourrait, sans inconvénient, laisser dans la farine une grande partie des téguments.

C. — Recoupettes

Ces produits de moindre valeur ne seraient pas inutiles. Dans tous les cas, ils serviraient à l'alimentation des animaux. Ils semblent être constitués par moitié des plus petits débris des téguments, d'une part, et de farine grossière de l'amande, d'autre part. Leur teneur en HCN correspond à la moyenne des teneurs en HCN de l'amande et des téguments.

CHAPITRE V

Emploi du tourteau de lin en pharmacie

Nous venons de préconiser l'emploi exclusif du spermoderme de la graine de lin ; cette suggestion n'est pas entièrement nouvelle ; il en est de même, d'ailleurs, de l'utilisation de la farine de lin partiellement ou totalement déshuillée. Si le Codex n'a autorisé l'usage du tourteau de lin que récemment, la question n'en est pas moins vieille de plus d'un siècle. C'est seulement plusieurs années après la guerre qu'ont été inscrits, à la Pharmacopée française, les résidus de dégraissage de la graine de lin.

Dès 1821, le tourteau de lin avait figuré au Formulaire des Hôpitaux militaires ⁽¹⁾. Ce dernier autorisait la substitution du « marc qui reste dans le pressoir, après l'extraction de l'huile de lin (tourteaux) »

(1) Formulaire pharmaceutique des Hôpitaux militaires français. Edit. 1821, p. 177.

à la farine de lin. Cette prescription, maintenue à l'édition de 1839, disparut à la suivante, en 1857.

La question, cependant, faisait l'objet de discussions, puisque DORVAULT (2) nous apprend que quelques auteurs, en raison de la facilité avec laquelle la farine de lin rançit, ont cherché à faire adopter l'usage de la farine du tourteau de la graine de lin. Mais leur suggestion ne fut pas retenue en France, tandis qu'elle fut prise en considération en Angleterre. DORVAULT insiste sur le fait qu'il s'agit du résidu des semences de lin exprimées à froid et non de celui des fabriques qui pratiquent l'extraction à chaud.

En 1899, CARLES (3) reprend la question. La graine de lin est un topique émollient, dit-il ; or les topiques sont employés chauds et sur de grandes surfaces très sensibles ; on leur demande par conséquent d'être légers, de maintenir la constance d'humidification et de température. Après avoir constaté par des expériences que la farine complètement déshuilée par dissolvants et les pellicules de lin fournissent des cataplasmes supérieurs à ceux obtenus avec la farine entière, et, après avoir rappelé la facile oxydation de l'huile contenue dans la farine et dans le tourteau de lin, il conclut ainsi :

1° La farine brute déshuilée est celle qui absorbe le plus d'eau ;

2° Cette farine est celle qui est le mieux en situa-

(2) DORVAULT. — L'Officine (5^e édit.). Paris, 1858, p. 384.

(3) P. CARLES. — Graine, farine de lin et cataplasmes. *Bull. Soc. de Pharm. de Bordeaux*, 1899, **39**, p. 193.

tion de se conserver, à cause du départ de l'huile rancissable et acidifiable ;

3° Sa capacité d'hydratation est liée à sa richesse en pellicules ;

4° Les pellicules pures pourraient presque la remplacer.

Cette étude passa inaperçue. Il a fallu venir en 1925, pour qu'une solution moyenne fût adoptée, à la suite d'une communication de M. Em. ANDRÉ (4), qui avait repris la question en montrant que les progrès de l'industrie de l'huilerie permettraient bientôt d'obtenir des résidus déshuilés propres et secs. Voici un résumé de cette communication :

D'après le Codex de 1908, la farine de lin contient 30 % d'huile, qui vaut 380 francs les 100 kilogrammes. La quantité d'huile contenue dans un kilogramme de farine de lin représente plus de la moitié de sa valeur. Y a-t-il intérêt à la perdre ? Elle ne sert absolument à rien, dans l'usage médical de la farine de lin ; au contraire, elle favorise l'altération du produit, due à l'oxydation par l'air des glycérides linoléiques et linoléniques. Le Codex le reconnaît en prescrivant de ne préparer la farine de lin que par petites quantités à la fois. L'emploi de la farine de lin complètement déshuillée ou de la farine de tourteau de lin atténuerait ces inconvénients, parce que seul le mucilage, contenu dans l'assise externe de l'épisperme, est actif.

(4) Em. ANDRÉ. — Emploi de la farine de lin et de la farine de moutarde déshuilées. *Journ. Pharm. et Chim.*, 1923, (7), **28**, p. 458.

C'est alors que le Codex, dans son Supplément de 1925 (5), autorisa l'emploi de la poudre provenant de la graine de lin partiellement ou totalement déshuillée par pression à froid ou par dissolvant chimique.

La Direction du Service de Santé a également autorisé l'emploi de la poudre de lin déshuillée, qui a été inscrite au Formulaire des Hôpitaux militaires de 1930 (6). Même certains essais y sont prescrits qui ne figurent pas dans le Codex. La poudre de lin doit contenir de 3 à 12 % d'huile fixe, de 5 à 7 % de cendres et moins de 12 % d'eau ; délayée avec 5 fois son poids d'eau, elle doit donner un cataplasme de consistance convenable. Enfin, elle doit être de préparation récente.

Toutes ces conditions ne peuvent être remplies par les produits existant actuellement dans le commerce et il est très difficile pour les pharmaciens d'acheter des tourteaux de lin conformes à ces prescriptions (7). En effet, ces tourteaux présentent deux gros inconvénients :

1° Nous avons vu que, presque partout, pour augmenter le rendement en huile, on ajoutait de l'eau à la pâte de graines de lin destinée à être soumise à l'action de la presse. Ceci a pour effet de faire gonfler, puis éclater, les cellules mucilagineuses du tégument externe de la graine ; le mucilage se dissout en partie, et, au moment de la pression, une fraction importante passe avec l'huile qu'il vient souiller. Au sé-

(5) Codex medicamentarius, Supplément, 1925, p. 81.

(6) Formulaire des Hôpitaux militaires, 1930, p. 359.

(7) Cependant, quelques maisons fabriquent, depuis quelque temps, des produits destinés à la pharmacie.

chage, le mucilage restant agglomère fortement les particules de tourteau entre elles et fournit un produit d'aspect peu engageant pour le pharmacien, même après pulvérisation, d'ailleurs nécessaire pour la vente.

2° Le tourteau contient toujours une certaine quantité d'huile, en moyenne 10 %. Cette huile, qui par ailleurs est entièrement perdue, ce qui constitue un gaspillage inutile, s'altère très rapidement, d'abord par hydrolyse puis par oxydation, ces actions étant favorisées par l'extrême division de la matière.

A ce sujet, nous avons extrait les huiles des tourteaux industriels qui étaient à notre disposition et dont nous connaissions approximativement la date de préparation. Ces huiles sont très fortement acides. Voici les résultats :

Désignation des tourteaux	Huile %	acidité de l'huile en ac. oléique %	Age apr. du T.
Tourteau ROBERTY	9,32	31,40	2 ans
» LOISEAU.	8,90	7,41	?
» Tordoir (Rouen)	7,23	8,25	?
Poudre de lin de l'entrepôt pharmaceutique de Saint-Cyr....	9,98	34,09	10 ans
Tourteau farine de l'A. P. N° 1	11,60	11,06	1 an
» » N° 2	10,30	8,51	6 mois
» » N° 3	11,70	6,32	3 mois
Farine de lin non déshuillée de la Pharm. cent. des Hôpitaux	33,50	1,71	1 mois

Nous verrons par ailleurs combien est faible l'acidité des huiles de lin extraites de graines récentes et bien conservées. Par conséquent, l'huile des tourteaux

s'altère très rapidement ⁽⁸⁾ et devient ainsi très irritante pour la peau. Il ne faut pas oublier que ces résidus d'huileries doivent subir des transports et des emmagasinages, parfois assez longs, avant d'arriver chez le pharmacien ; que, d'autre part, il est difficile, vu le prix de revient, d'établir des récipients pratiques, suffisants pour les protéger de l'action de l'air ; il est permis d'affirmer que l'emploi de ces tourteaux, malgré le progrès qu'il constitue, n'est pas encore la solution idéale à adopter pour remplacer la farine de lin.

En proposant la substitution du son de lin à la poudre de lin déshuillée ou non, nous pensons apporter la solution vraiment pratique et rationnelle par les avantages qu'elle présente :

- 1° Economie d'une certaine quantité d'huile ;
- 2° Produit très actif, puisque contenant le mucilage à l'état concentré ;
- 3° Produit ne s'altérant pas, à l'abri de l'humidité, toujours identique à lui-même, se conservant indéfiniment sans tacher les récipients, puisque sans huile ;
- 4° Récupération d'une proportion notable de farine d'aleurone pour l'alimentation du bétail.

(8) Cette altération est aussi très nette si l'on considère que l'indice d'iode est fortement diminué et l'indice de saponification augmenté.

TROISIÈME PARTIE

CHAPITRE PREMIER

L'huile de lin dans les Pharmacopées françaises

1° USAGES DE L'HUILE DE LIN DANS LES DIFFÉRENTS CODIX

L'huile de lin était déjà inscrite à la Pharmacopée parisienne de 1732 ⁽¹⁾, mais elle ne servait à aucune préparation officinale. On la prescrivait à l'intérieur comme laxatif doux. Elle reste inscrite ainsi dans de nombreuses éditions successives, sans entrer dans la composition d'aucune préparation. Son emploi apparaît pour la première fois au Codex de 1866, dans

(1) Codex medicamentarius, seu Pharmacopoea parisiensis. 1732, p. 120.

la fabrication du papier à cautères dit « papier chimique » (2). On chauffait de l'huile de lin et de l'ail jusqu'à ce que l'ail soit très brun, puis on passait. On remettait sur le feu et on ajoutait de l'« huile volatile de térébenthine », de l'oxyde de fer rouge et de la céruse broyée à l'huile. Quand le mélange était bien homogène, on l'étendait sur du papier de mousseline, que l'on faisait ensuite sécher. Cette préparation fut maintenue au Codex de 1884 et supprimée à celui de 1908.

2° PRÉPARATION DE L'HUILE DE LIN DANS LES DIFFÉRENTS CODEX

La première préparation de l'huile de lin figurant dans une pharmacopée remonte à 1732 (3). On la préparait ainsi : les semences de lin mondées et pilées, sont étendues sur un tamis renversé et couvert pour les exposer à la vapeur d'eau. On place cette pâte dans un linge que l'on tord fortement. On opère de la même façon dans les pharmacopées parisiennes suivantes de 1748, 1758, 1760. Elle figure sans changement au premier Codex officiel, en 1818.

D'après un travail de HENRY (1827), l'huile peut se préparer à froid en soumettant à la presse (presse à vis) la farine de lin. L'huile obtenue est très douce et, ajoute le Codex, c'est l'huile faite à chaud, c'est-à-dire en torréfiant légèrement les semences et en les exprimant, qui, traitée par la litharge, devient très siccatrice et sert pour la préparation des peintures.

(2) Codex medicamentarius, 1866, p. 610.

(3) Codex medicamentarius seu Pharmacopoea parisiensis. 1732, p. 120.

Le Codex de 1837 ordonne d'utiliser uniquement pour l'usage pharmaceutique l'huile préparée à froid.

La préparation de l'huile de lin reste inscrite sans changement aux Codex de 1866 et 1884. Cet article est supprimé au Codex de 1908, la préparation de l'huile de lin étant complètement sortie du domaine de l'officine pour passer dans celui de l'industrie et la préparation du papier chimique étant supprimée.

Pendant longtemps, dans l'industrie, on a pratiqué la torréfaction de la graine de lin pour détruire le mucilage qui gênait considérablement l'extraction de l'huile. On faisait également la distinction entre l'expression à froid et l'expression à chaud.

Nous avons dit pourquoi et comment cette industrie s'est transformée par la pratique d'une seule pression avec addition d'eau, ou par l'introduction de nouvelles presses dites « presses à torsion ». Nous avons montré les inconvénients d'un tel traitement et, par opposition, les avantages qui résulteraient de l'emploi des dissolvants pour l'extraction de l'huile de lin. Nous allons exposer rapidement le procédé d'extraction, d'ailleurs bien connu, qui est employé au laboratoire et étudier quelques propriétés des huiles ainsi obtenues.

CHAPITRE II

Extraction de l'huile des graines de lin par différents solvants

Dans la Thèse de notre camarade de laboratoire, Mlle BESSÉ (1), il est signalé que FAGUIER, en 1822, proposa l'extraction de l'huile de ricin en utilisant sa solubilité dans l'alcool. Mais c'est en 1843 que l'extraction des huiles et des matières grasses, à l'aide des solvants, aurait été essayée par FISHER de Birmingham. Toutefois, c'est E. DEISS qui prit, pour la première fois deux brevets, en 1855 et 1856, pour l'extraction des matières grasses des graines oléagineuses par le sulfure de carbone. Depuis, de nombreux brevets ont été pris, apportant chaque fois des perfectionnements nouveaux ; il n'entre pas dans notre sujet de les décrire ni d'exposer les principes sur lesquels ils sont basés.

(1) Cl. BESSÉ (Mlle). — Contribution à l'étude des graines et des huiles de Ricin. *Thèse Doct. Univ. Paris (Pharmacie)*, 1929, p. 9.

L'application de ces procédés à la graine de lin ne s'est pas développée, par suite de la présence du mucilage dans les téguments de la graine. Il était difficile de chasser par la vapeur d'eau le solvant imprégnant le tourteau : le mucilage gonflait, le résidu se transformait parfois en une sorte de cataplasme, qui le rendait inutilisable, et, quand ce fait ne se produisait pas, il restait une humidité fatale à la bonne conservation du tourteau. M. Em. ANDRÉ a montré qu'en opérant dans certaines conditions déterminées, on peut éviter cet inconvénient. Il serait souhaitable que cette manière de faire soit adoptée.

Au laboratoire, où on ne possède pas les moyens puissants mis en œuvre dans les usines, nous avons employé la méthode classique de l'épuisement continu. Les graines, convenablement broyées au moulin, sont mises dans une allonge montée en appareil à fonctionnement continu, ou dans un appareil de SOXHLET. Le ballon contenant le dissolvant plonge dans un bain-marie chauffé électriquement. La solution huileuse filtrée est distillée. On chasse les dernières traces de solvant au moyen du vide et d'un bain-marie bouillant.

Le résidu dégraissé et imbibé de dissolvant est étalé à l'air, loin de toute flamme, dans un endroit aéré, de façon à être débarrassé promptement, par évaporation, du solvant qu'il retient.

Nous avons utilisé plusieurs solvants dont voici la liste :

Dissolvants purs.

- 1° L'éther de pétrole bouillant entre 60° et 70°;
- 2° Le benzène pur ;
- 3° Le trichloroéthylène, ou triéline, bouillant à 80°.

Dissolvants mixtes.

- 1° Le benzène pur additionné de 10 % d'alcool éthylique absolu ;
- 2° L'éther de pétrole additionné de 5 % d'alcool éthylique absolu.

Rendement en huile de la graine de lin

Il serait fastidieux et inutile de passer en revue tous les travaux qui ont été faits pour doser l'huile de lin dans les variétés innombrables de graines de lin. LEWKOWITSCH (2) donne un tableau très complet à ce sujet. La teneur en huile la moins élevée qu'il donne est 31 % pour des graines de lin de Chine, et, la plus élevée est 42 % pour des graines de lin de Sicile. Nous avons cru utile de reproduire, d'autre part, un tableau établi par la station d'agriculture de Berlin, ne figurant pas dans la bibliographie scientifique française. Il donne la composition d'un grand nombre d'échantillons de diverses variétés de graines de lin (3). Il y est signalé des graines de lin Bombay contenant 43,36 % d'huile.

(2) LEWKOWITSCH. — *Chemical Technology and Analysis of Oils, Fats and Waxes*. Londres, 1922, **2**, p. 56.

(3) P. FILTER. — *Die Herkunftsermittlung der Leinsaatens des Handels. (Mitteilung der Landwirtschaftlichen Kontrollstation in Berlin)*. *Die landwirtschaftlichen Versuchs-Stationen*, 1919, **93**, p. 221-246.

Provenance	Nombre d'échan- tillons	Huile %	Eau %	Poids de 1.000 graines	Coefficient de pureté
Argentine	25	39,88	4,96	6,0272	97,6
Bombay	6	43,36	3,63	7,4122	96,6
Calcutta	3	41,27	4,48	5,1196	96,9
Turquie	6	42,30	4,08	7,0723	95,1
Maroc	6	40,17	4,45	9,3555	96,6
Russie méridion..	7	38,78	5,01	5,5544	91,7
Russie septentr..	9	37,37	4,73	4,1371	92,0
Volga, Sibérie, Viatka, Kama, Rajow	4	36,89	5,20	4,0647	90,3
Canada	4	38,42	4,50	4,4419	98,2
U. S. Minnesota ..	4	39,12	4,54	4,7318	98,7
Chine	6	40,94	4,38	4,7440	96,9
Japon	6	38,84	5,94	3,3479	96,0
Perse	2	38,55	4,22	5,5025	95,6

En ce qui nous concerne, nous avons employé les dissolvants énumérés plus haut, pour extraire les huiles d'une trentaine d'échantillons de graines.

EXTRACTION PAR LES DISSOLVANTS PURS

A. — *Ether de pétrole.*

Nous avons extrait la plupart des huiles par l'éther de pétrole parce qu'il présente plusieurs avantages : il est facilement chassé de l'huile et du tourteau qui le retiennent, à cause de son point d'ébullition peu élevé et, ensuite, il ne dissout presque aucune autre substance que l'huile ; de plus il est facile de l'obtenir à l'état de pureté par rectification sur une huile quelconque.

Ce dissolvant appliqué à l'extraction de l'huile d'un certain nombre de graines de lin nous a donné les résultats suivants :

LINS A GRAINES.

	Huile p. 100	HCN p. 1.000
<i>Lins Bombay.</i>		
Lin Bombay bold.....	37,5	0,49
Lin Bombay small.....	34,5	0,47
Lin Bombay (Arb.-exp.).....	37,5	0,42
Lin Bombay (ROCCA).....	41,0	0,43
<i>Lins Calcutta.</i>		
Lin Calcutta grosses graines.....	38,5	0,30
Lin Calcutta petites graines.....	37,0	0,40
Lin Calcutta (Arb.-exp.).....	38,5	0,34
<i>Lins du Maroc.</i>		
Lin du Maroc (LESIEUR).....	37,0	0,28
Lin du Maroc (Arb.-experts).....	35,5	0,20
Lin « Chaouiâ ».....	37,5	0,21
<i>Lins Plata.</i>		
Lin Plata (LESIEUR).....	33,0	0,24
Lin Plata (ROCCA).....	33,5	0,21
<i>Lins d'autres origines.</i>		
Lin de Russie (Mer Noire).....	33,5	0,17
Lin de Tunisie (Arb.-exp.).....	37,0	0,16
Lin de Chypre (Arb.-exp.).....	34,0	0,15

LINS A FIBRES.

<i>Lins de Russie.</i>		
Lin de Riga (VILMORIN).....	37,0	0,31
Lin de Riga cultivé en France.....	33,5	0,26
<i>Lins de pays.</i>		
Lin de pays (LESIEUR).....	31,0	0,20
Lin grosses graines.....	39,0	0,32
Lin commun.....	33,0	0,32
Lin d'hiver.....	36,0	0,15
Lin saginaw fiber.....	35,0	0,31
Lin à fleurs blanches.....	37,0	0,12

Lins d'origine inconnue.

Lin de la Pharmacie centr. de France	35,0	0,25
Lin commun petites graines.....	32,0	0,34

LINS « ORNEMENTAUX ».

Lin à fleurs roses (<i>L. grandiflorum roseum</i>)	24,0	0,79
Lin à fleurs rouges (<i>L. grandiflorum rubrum</i>)	24,0	0,69
Lin vivace (<i>L. perenne album</i>).....	24,0	0,09
Lin vivace bleu (<i>L. perenne sibiricum</i>)	27,0	0,07

Les autres solvants employés donnent des rendements plus élevés en matières extractives, mais les huiles sont plus colorées, d'une saveur et d'une odeur moins agréables, d'une siccativité plus faible.

B. — *Benzène pur.*

Lin de la Pharmacie centrale de France : 39,0 % d'huile.

C. — *Trichloroéthylène.*

Lin de la Pharmacie centrale de France : 39,0 % d'huile.

Il y a dans ces deux cas 4 % de matières extractives en plus que dans l'extraction faite à l'éther de pétrole.

EXTRACTION PAR LES DISSOLVANTS MIXTES

A. — *Benzène-alcool.*

Lin de la Pharmacie centrale de France : 42 % d'huile.

B. — *Ether de pétrole-alcool.*

Lin commun (VILMORIN) 35,0 % d'huile

Lin Bombay (ROCCA) 43,0 % d'huile

Ici nous avons 2 % de matières extractives de plus
qu'avec l'éther de pétrole pur.

CHAPITRE III

Etude de quelques propriétés des huiles extraites par solvants

Cette partie de notre travail est relativement superficielle, car notre but n'était pas d'étudier les huiles. Mais, par suite de l'étude du tourteau que nous avons faite, nous disposions d'un grand nombre d'échantillons d'huiles de lin et même de certaines huiles nouvelles, extraites des diverses espèces de graines de lin cultivées comme plantes ornementales et qui n'avaient jamais été l'objet d'aucun examen chimique. D'autre part, la détermination des indices d'un nombre assez grand d'échantillons d'huiles présente toujours un certain intérêt théorique et même pratique, puisqu'il s'agit d'huiles extraites par dissolvants, que l'on ne trouve encore que rarement dans l'industrie.

La question de la composition des huiles siccatives est loin d'être résolue. Les glycérides de l'huile de lin sont encore mal connus, malgré les nombreuses pu-

blications parues sur ce sujet. Leur saponification a permis d'établir qu'ils sont constitués par un mélange de glycérides mixtes des acides suivants : myristique et palmitique, oléique, linoléique, linoléique et isolinolénique.

Voici, d'après LEWKOWITSCH ⁽¹⁾, la composition d'un mélange d'acides gras de l'huile de lin :

Acides solides	10,0
Acide oléique	4,5
Acide linoléique	13,5
Acide linoléique	13,5
Acide isolinolénique	58,5
	100,0

Caractères de l'huile de lin

L'huile de lin obtenue par pression à froid est colorée en jaune d'or, d'un goût agréable, d'une odeur caractéristique mais faible. Elle est assez peu visqueuse et on connaît suffisamment la propriété qu'elle possède de sécher à l'air en donnant une pellicule.

Sa densité est très variable ; elle peut aller de 0,928 à 0,936 (à 15°). Son point de fusion est situé entre — 16° et — 20°. Son indice de saponification peut varier beaucoup et nous verrons qu'à ce point de vue, les auteurs ne sont pas tous d'accord. Son indice d'iode varie entre 170 et 204. On trouvera toutes ces

(1) LEWKOWITSCH. — Chemical Technology and Analysis of Oils, Fats and Waxes. London, 1922, **2**, p. 61.

indications dans l'ouvrage documenté de LEWKOWITSCH et il serait inutile d'insister (2).

Nous donnons ci-dessous un tableau établi par la *Ljin Olie Commissie* (3), en Hollande, et fixant les conditions qu'une huile de lin doit remplir pour être du « type standard » :

	Minimum	Maximum
Poids spécifique 15°/4°C.....	0,928	0,935
Indice de réfraction 20°C.....	1,4785	1,4815
Indice d'iode (Wus)	175,0	
Acidité		6,00
Indice de saponification	190,0	195,0
Pertes par chauffage à 105/110°C..		0,20 %
Dépôt en volume.....		1,00 %
Produits insaponifiables		1,50 %
Durée de séchage à 60/70°C.....		96 heures

INDICE DE SAPONIFICATION

Nous avons trouvé, pour cet indice, des valeurs en général plus faibles que celles qui sont admises pour l'huile de lin et qui vont de 190 à 196 et même quelquefois à 200. Nos chiffres varient de 181,5 à 190,9; dans un seul cas nous avons obtenu 194,2 et encore était-il question d'une huile, extraite d'une farine de lin de la Pharmacie centrale des Hôpitaux, légèrement altérée. Le fait de trouver de faibles indices de saponification n'est pas isolé dans la littérature chimique de l'huile de lin. S. COFFEY (4) a trouvé des chiffres

(2) LEWKOWITSCH. — *Loc. cit.*, p. 45 à 67.

(3) Conditions de vente de l'huile de lin. *Analyse Standard. Bull. des Mat. grasses*, Marseille, 1929, **7**, p. 203.

(4) S. COFFEY. — The effect of heating linseed oil under pressure at constante temperature. *Journ. Soc. Chem. Ind.*, 1921, **40**, p. 19. T.

inférieurs à 189, F. RABAK ⁽⁵⁾ a observé des variations importantes de cet indice suivant les années. Ainsi, en 1915, il a trouvé des valeurs relativement faibles allant de 185 à 192. D'après M. H. JUMELLE ⁽⁶⁾, cet indice peut varier de 180 à 192, chiffres qui sont par conséquent inférieurs à ceux que nous avons trouvés. Cet indice a été déterminé en opérant sur une prise d'essai du poids de 1 gr. 5 environ.

INDICE D'IODE

Les indices d'iode ont été déterminés selon la méthode de HANUS ⁽⁷⁾. On dissout le corps gras dans le chloroforme et on laisse vingt minutes en contact avec un excès de solution acétique de bromure d'iode. On opère à l'abri de la lumière, en agitant de temps en temps. On ajoute alors une solution d'iodure de potassium, et on titre les halogènes restés libres par l'hyposulfite. En faisant simultanément un essai à blanc, on a, par différence, la quantité d'halogène fixée par l'huile de lin étudiée. Cette détermination nous a fourni des valeurs de cet indice tout à fait conformes à celles qui sont généralement admises.

DENSITÉS

Les densités des échantillons d'huile étudiés, que nous avons déterminées, correspondent aux chiffres donnés par différents auteurs. Voici d'ailleurs, expo-

(5) F. RABAK. — Influence on linseed oil of the geographical source and variety of Flax. *U. S. Department of Agriculture*, 1920, *Bull.* N° 655.

(6) H. JUMELLE. — Les huiles végétales. Paris, 1921, p. 294.

(7) J. HANUS. — Die Anwendung von Jodmonobromid bei der Analyse von Fetten und Oelen. *Zeitschr. für Unters. Nahr-und Genussm.*, 1901, 4, p. 913-920.

sés dans les tableaux suivants, les résultats obtenus en déterminant ces trois valeurs (8) :

Huiles obtenues par extraction à l'éther de pétrole

1° HUILES DES LINS A GRAINES :

	Densité à 15°	I Br	I S
Lins Bombay	—	—	—
Huile de lin Bombay small.....	0,930	182,8	186,1
— bold	0,9309	184,8	186,7
— (Arb-exp.) .	0,931	182,0	188,2
— (ROCCA) ...	0,930	179,0	189,0
Lins Calcutta			
Huile de lin Calcutta petit. graines	0,932	185,1	186,0
— gros. graines	0,930	182,8	184,9
— (Arb.-exp.) .	0,932	182,1	184,0
Lins du Maroc			
Huile de lin du Maroc (Arb.-exp.) .	0,928	178,2	188,2
— (LESIEUR) ..	0,928	175,0	»
— « Chaouïa »	0,929	180,2	188,1
Lins d'autres origines			
Huile de lin Plata (LESIEUR)	0,931	176,5	188,0
— Tunisie (Arb.-exp.) .	0,929	182,1	»
— Chypre (Arb.-exp.) .	0,932	180,6	188,2
— Russie (Mer Noire)..	0,9345	188,3	186,7

2° HUILES DES LINS A FIBRES :

Lins de Russie			
Huile de lin de Russie (Riga)....	0,932	189,5	186,9
— Riga cult. en France	0,930	184,7	181,0

(8) Par l'abréviation IS, nous désignons l'indice de saponification et par IBr l'indice de l'iode.

	Densité à 15°	I Br	I S
Lins de pays			
Huile de lin de pays (LESIEUR) ..	0,932	188,8	184,3
— grosses graines	0,929	191,3	181,8
— commun	0,930	190,6	185,7
— d'hiver	0,931	184,6	190,6
— à fleurs blanches ..	0,933	195,4	186,5
— saginaw fiber	0,932	191,7	185,7
Lins d'origine inconnue			
Huile de lin Pharm. Centr. de Fr.	0,9315	183,6	189,0
— commun pet. graines	0,931	174,0	183,3

3° HUILES DES LINS « ORNEMENTAUX » :

Les huiles fournies par ces *Linum* sont très peu différentes de l'huile de lin ordinaire. Elles sont vertes très foncées, d'odeur vireuse, de saveur un peu amère. Voici les chiffres qu'elles nous ont fournis :

	Densité à 15°	I Br	I S
— — — — —			
Huile de lin vivace bleu (VILMORIN)	0,9321	188,6	180,5
— — blanc —	0,9341	187,0	186,3
— à fleurs roses —	0,9328	184,3	186,5
— à fleurs rouges —	0,9294	182,8	185,1

Huiles obtenues par extraction par les autres dissolvants employés

A.— *Benzène*.— Nous avons traité par ce dissolvant les graines de lin de la Pharmacie centrale de France, qui ont donné une huile plus colorée, d'une densité plus élevée (0,933 au lieu de 0,9315) que celle de l'huile obtenue par l'éther de pétrole. Les indices d'odeur et de saponification présentent peu de différences :

IS.....	187,5	au lieu de	189,0
IBr.....	183,9	—	183,6

Le benzène entraîne aussi une partie de la linamarine.

B. — *Trichloroéthylène*. — Le trichloroéthylène, souvent employé dans les huileries en qualité de solvant ininflammable, entraîne en solution, non seulement les matières grasses, mais aussi diverses substances résineuses. Il ne semble pas qu'il dissolve sensiblement la linamarine. Il en résulte que le tourteau épuisé à la triéline contient toujours un peu plus d'acide cyanhydrique que le tourteau épuisé à l'essence. L'huile extraite est très colorée, de densité élevée (0,936 au lieu de 0,933 avec le benzène et 0,931 avec l'essence). Le dépôt abandonné par cette huile a été important :

IS.....	190,9	au lieu de	189,0
IBr.....	183,0	—	183,6

C. — *Benzène-alcool*. — Les huiles obtenues sont très impures, plus colorées que celles extraites par tout autre solvant. Le dépôt qu'elles abandonnent, par repos, est très important. La densité est élevée, les indices d'iode et de saponification sont abaissés :

Densité à 15°.....	0,934	au lieu de	0,931
IS.....	186,8	—	189,0
IBr.....	182,0	—	183,6

D. — *Ether de pétrole-alcool*. — Les mêmes remarques que ci-dessus sont à faire. Voici les résultats d'après l'huile extraite de la graine de lin commun (VILMORIN) :

Densité à 15°.....	0,934	au lieu de	0,930
IS.....	186,2	—	185,7
IBr	190,6	—	190,6

Nous avons essayé ces dissolvants mixtes dans l'espoir d'obtenir des tourteaux très faiblement cyanhydriques. Mais, outre qu'ils n'enlèvent pas complètement la linamarine, les huiles obtenues sont inutilisables industriellement, parce qu'elles contiennent trop d'impuretés, de telle sorte que ces essais de dissolvants mixtes n'ont qu'un intérêt relatif et théorique. La linamarine qu'ils entraînent passe en grande partie dans le dépôt que donnent les huiles.

AUTRES HUILES DE DIFFÉRENTES ORIGINES

1° *Huiles extraites des tourteaux industriels par l'éther de pétrole.*

L'étude de ces huiles, qui ont laissé déposer au bout d'un certain temps d'assez grandes quantités d'acides gras, a montré leur altération d'autant plus grande que les tourteaux sont plus anciens. Nous avons vu que leur acidité était très élevée. Voici les résultats des déterminations faites sur ces huiles. Le poids spécifique est abaissé, ainsi que l'indice d'iode, alors que l'indice de saponification semble généralement plus élevé :

Désignations des Huiles	Densité à 15°	I Br	I S	Ancienneté du tourteau
Huile extraite de la poudre de lin de l'Entr. pharm.				
de Saint-Cyr	0,925	174,5	189,5	10 ans
Huile du tourteau ROBERTY	0,929	171,1	188,7	2 ans
Huile du tourteau A. P. n° 3	0,929	178,2	194,2	1 an

Les protagonistes de l'emploi du tourteau de pression pour l'alimentation des animaux ont comme principal argument la valeur des restes d'huiles contenus dans le tourteau. Sans nier toute valeur à l'argument invoqué, il ne faut pas oublier que, pour des tourteaux un peu anciens, il ne s'agit plus d'huile, mais des produits de décomposition de cette dernière par les ferments hydrolysants de la graine et par l'action oxydante de l'air, sur l'huile finement divisée contenue dans le résidu de pression. Cette huile altérée peut-elle être considérée comme un aliment gras normal et n'est-elle pas suspecte dans plus d'un cas d'être nuisible aux animaux qui la consomment par son action sur les muqueuses de l'appareil intestinal?

2° Huile de graine de lin germée.

Nous avons fait germer des graines de lin de la Pharmacie centrale de France et de lin commun petites graines. Nous avons vérifié que la quantité d'acide cyanhydrique, c'est-à-dire de linamarine, augmente pendant la germination. Le rendement en huile naturellement est diminué. Pendant le temps de la germination (5 à 6 jours) il a disparu environ 4 % d'huile.

L'huile extraite par l'éther de pétrole est de couleur vert foncé, de saveur amère et d'odeur vireuse.

Voici ses caractéristiques:

Densité à 15°	0,932	au lieu de	0,9315
IS	184,9	—	189,0
IBr	184,2	—	183,6

DE QUELQUES AUTRES DÉTERMINATIONS SUR LES HUILES DE LIN

Acidité.

L'acidité des huiles extraites par les dissolvants est toujours très faible, ne dépassant jamais 2 % comme le prouvent les chiffres suivants :

	Acidité en acide oléique %
Huile de la graine de lin « Chaouïa »	0,62
— de la Pharm. Cent. de France	0,71
— de la graine Bombay bold	1,05

Nous savons, d'autre part, que les huiles extraites des tourteaux industriels sont très acides atteignant facilement 10 % d'acidité au bout d'un an et pouvant aller jusqu'à 34 % (Voir p. 97).

Indice d'acétyle.

Nous avons établi les indices d'acétyle de quelques huiles, d'après la méthode de M. Em. ANDRÉ (9). Nous avons trouvé des chiffres peu élevés, comme on devait s'y attendre :

	Indice d'acétyle
Huile de lin Bombay bold	17,6
— Calcutta (Arb.-exp.)	20,6
— de Russie (Mer Noire)	12,2
— de Riga (cultivé en France)	12,5
— grosses graines	13,1
— vivace blanc	20,4

(9) Em. ANDRÉ. — Sur l'indice d'acétyle des corps gras. Méthode simple et rapide pour sa détermination. *Bull. Soc. Chim. Paris*, 1925, (4), **37**, p. 335.

Pouvoir rotatoire.

La proportion des matières insaponifiables de l'huile de lin varie de 0,3 à 1,2 % d'après LEWKOWITSCH. Elles ne semblent pas, par leur petite quantité, donner un pouvoir rotatoire appréciable : en effet, nous avons examiné une dizaine d'échantillons d'huile, sans pouvoir fixer une déviation quelconque.

CHAPITRE IV

Rendement en huile et teneur en acide cyanhydrique de la graine de lin

Si l'on se reporte aux tableaux donnant la teneur en huile de lin et la proportion d'acide cyanhydrique dans la graine de lin, on peut faire les remarques suivantes :

D'une façon générale, les lins à fibres contiennent moins d'acide cyanhydrique que les lins à graines, leur teneur en huile étant assez élevée. Telles sont les graines de lin d'hiver, de lin grosses graines, de lin de Riga cultivé en France, de lin de pays, de lin à fleurs blanches. Certaines graines font exception, comme celles du lin saginaw fiber et du lin de Riga; mais, il n'en est pas moins vrai que la teneur en HCN est, dans ce cas, cantonnée aux environs de 0 gr. 15 p. 1.000. Si l'on pouvait cultiver ces variétés de lin pour la culture du lin à graine, on aurait l'avantage d'obtenir des tourteaux faiblement cyanhydriques.

Les graines de lin dont les fleurs sont rouges ou

roses contiennent une forte proportion d'acide cyanhydrique, tandis que les graines de lin à fleurs blanches en renferment extrêmement peu, les autres, à fleurs bleues, se placent entre ces deux extrêmes. Ceci est un fait qui, croyons-nous, n'a encore jamais été signalé.

C'est ainsi que nous avons seulement 0 gr. 09 p. 1.000 d'acide cyanhydrique dans les graines du lin vivace blanc (*Linum perenne album*) et 0,12 dans le lin à fleurs blanches de la maison VILMORIN, alors que cette proportion atteint 0 gr. 79 par kilog dans la graine de lin à fleurs roses (*Linum grandiflorum roseum*) et 0 gr. 63 dans celle de lin à fleurs rouges (*Linum grandiflorum rubrum*). La teneur moyenne en HCN des graines de lin à fleurs bleues est 0 gr. 32 par kilogramme. Il faut citer cependant la seule exception que constitue la graine du lin vivace bleu (*Linum perenne sibiricum*) qui renferme la proportion vraiment insignifiante de 0 gr. 07 d'HCN p. 1.000.

Nous avons dosé l'acide cyanhydrique dans les amandes de noyaux d'abricots et de noyaux de pêches pour nous rendre compte de l'influence de la couleur des fleurs sur la teneur en glucoside cyanogénétique. Mais, il aurait fallu avoir des échantillons plus nombreux de plantes différentes, pour émettre une conclusion ; les dosages d'HCN, dans les amandes de noyaux des Rosacées du groupe des pêchers et des abricotiers, mériteraient d'être l'objet d'une étude plus approfondie. Les échantillons de noyaux d'abricots que nous avons examinés ont fourni une moyenne de 2 gr. 50 à 2 gr. 60 d'acide cyanhydrique p. 1.000 et ceux de pêches 2 gr. 05. En tout cas, il existe des

noyaux d'abricots qui fournissent des amandes douces.

Enfin, parmi les lins à fleurs bleues cultivés pour la graine, on peut noter des teneurs en HCN intéressantes par leur faible valeur. Les graines de lin de Tunisie et de lin de Chypre sont typiques à ce sujet : elles contiennent respectivement 0 gr. 16 et 0 gr. 15 d'acide cyanhydrique par kilog, avec des teneurs assez élevées en huile : 37 et 34 %. Les graines de lin du Maroc et de l'Argentine sont aussi très spéciales à ce point de vue. Les tourteaux et les farines d'aleurone que fournissent ces graines sont peu dangereux, mais il n'en va pas de même avec les produits de déshuilage fournis par les graines de lin des Indes.

Il ressort de ces faits une idée générale : c'est qu'il ne paraît pas impossible d'obtenir, par sélection, une variété de graine de lin exempte de linamarine ou en contenant extrêmement peu. Cette sélection devra porter sur deux points importants :

- a) La plus grande teneur en huile ;
- b) La plus faible teneur en acide cyanhydrique.

Pour mener à bien cette sélection, on pourra s'inspirer des nombreux travaux que celle des lins à fibres a provoqués, et, notamment, de ceux de M. BLARINGHEM ⁽¹⁾ qui font autorité. Si l'on réussit à produire une variété de faible teneur en linamarine, il n'est pas téméraire d'affirmer que la farine d'aleurone de lin pourra occuper un jour une place importante dans l'alimentation humaine.

(1) L. BLARINGHEM. — Etudes sur la Sélection du Lin. *Rev. Bot. appl. et Agric. colon.*, 1923, **3**, (n° 17), p. 3 à 25; 1924, **4**, (n° 38), p. 633 à 651 et (n° 39), p. 737 à 745; 1926, **6**, (n° 56), p. 193 à 204.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Après avoir étudié rapidement le changement important survenu, dans la culture du lin à fibres, au milieu du siècle dernier, nous avons montré l'importance qu'a prise, depuis, la culture du lin pour graines, à cause des propriétés siccatives, inégalables, de son huile.

L'extraction de cette huile laisse un résidu industriel important, uniquement utilisé, à l'heure actuelle, pour l'alimentation du bétail. Cependant, en raison de sa grande valeur alimentaire et de la perte que constitue l'huile résiduelle, il pourrait devenir l'objet d'une meilleure utilisation, s'il ne contenait que peu ou pas de linamarine.

Dans le but de trouver des graines de lin ne renfermant que très peu ou pas de glucoside cyanogénétique, il fallait d'abord étudier les différentes méthodes de dosage de l'acide cyanhydrique. Nos expériences ont permis de mettre en évidence l'action perturbatrice de l'acétone, quand on titre cet acide par la méthode de FORDOS et GÉLIS. Nous pensons que l'erreur ainsi produite est due à la réaction de l'acide cyanhydrique sur l'acétone en présence d'iode ou d'iodure de cyanogène.

Quoi qu'il en soit, il résulte de ce fait qu'on devra employer la seule méthode spécifique et exacte, celle de LIEBIG-DENIGÈS, pour doser l'acide cyanhydrique produit par le dédoublement de la linamarine.

En appliquant cette méthode au dosage de l'acide cyanhydrique dans les différents échantillons de graines de lin, nous avons constaté deux faits intéressants :

1° Les lins dits « *d'ornement* », dont les fleurs ont des pigments rouges, contiennent beaucoup de glucoside cyanogénétique dans leurs graines.

2° Les graines des lins à fleurs blanches sont, par contre, très faiblement cyanhydriques.

Ces remarques nouvelles pourront servir à la sélection de lins à graines dépourvues de linamarine.

La méthode de LIEBIG-DENIGÈS a été ensuite appliquée à la détermination de la quantité d'acide cyanhydrique du tourteau de lin. Si cette quantité est souvent assez élevée, cet aliment ne produit, cependant, que de très rares accidents parmi les animaux qui en consomment chaque jour. On peut dire que sa toxicité est très faible. De nombreuses discussions n'ont pas éclairci cette question et il reste à déterminer les causes pour lesquelles ce tourteau n'est pas toxique, au moins pour les animaux domestiques.

L'extraction de l'huile de la graine de lin par les dissolvants nous a permis de séparer facilement, par blutage du tourteau obtenu, les débris des téguments

et la farine d'amande. Dans le but de rechercher si l'amande, constituée presque uniquement par de la farine d'aleurone, ne contiendrait que peu de linamarine et si, par conséquent, on ne pourrait pas l'utiliser dans l'alimentation de l'homme, nous avons fait des dosages d'acide cyanhydrique dans les produits de blutage.

Ces expériences ont malheureusement montré que, généralement, la linamarine est en plus forte proportion dans la farine d'amande dégraissée que dans les débris des téguments. Cette circonstance est regrettable, parce que la farine d'aleurone de lin est riche en azote et en phosphore. Il faut conclure qu'il serait intéressant de chercher à sélectionner des lins dont les graines ne contiendraient que peu ou pas de linamarine.

Nous nous sommes proposé d'étudier également les débris des téguments en vue de leur utilisation pharmaceutique. Ces produits, appelés aussi *sons de lin*, ou encore *coques de lin*, contiennent en effet tout le mucilage de la graine. Ils présentent des avantages incontestables sur la *farine de graine de lin* et la *farine de tourteau de lin* inscrites au Codex et ils pourraient les remplacer en pharmacie à la satisfaction du pharmacien et de sa clientèle.

Le traitement de la graine de lin par les dissolvants nous a fourni, outre les tourteaux, des huiles, parmi lesquelles il s'en trouvait quatre correspondant à des échantillons qui n'avaient jamais fait l'objet

d'aucune étude, et provenant des graines de lins d'*ornement*. Nous avons déterminé leurs densités, leurs indices de saponification et d'iode, quelques indices d'acétyle, l'acidité des huiles restant dans les tourteaux et l'inconvénient qui en résulte.

Ce travail ne constitue qu'une bien modeste contribution à l'étude de la graine de lin et de son tourteau. Nous espérons, néanmoins, qu'il ne sera pas complètement inutile et qu'il pourra être pris en considération afin de préciser les conditions d'utilisations du tourteau de lin.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Président de la Thèse,

Em. PERROT.

VU :

Le Doyen de la Faculté,

M. RADAIS.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

S. CHARLÉTY

Index bibliographique

- ALMY (L. H. et ROBINSON (R. K.). — Toxicité du tourteau de lin pour les truites. *Journ. of biological Chemistry*, 1920, **43**, p. 97-111.
- ANDRÉ (Em.). — Emploi de la farine de lin et de la farine de moutarde déshuilées. *Journ. Pharm. et Chimie*, 1923, [7], **28**, p. 458-459.
- L'industrie moderne de l'huilerie. *Revue Scientifique*, 1924, **62**, p. 109.
- Sur l'indice d'acétyle des corps gras. Méthode simple et rapide pour sa détermination. *Bull. Soc. chim.*, 1925, [4], **37**, p. 335.
- Sur la farine de lin déshuillée. *Journ. Pharm. et Chimie*, 1928, [8], **7**, p. 481 à 486.
- L'aleurone des graines oléagineuses, substance alimentaire. *Bull. Acad. Agric. de France*, 1928, **14**, p. 1292-1303.
- L'utilisation rationnelle des résidus de l'huilerie, fabrication de farines d'aleurone alimentaires. *Bull. Soc. d'encour. pour l'Ind. nat.*, 1929, **141**, p. 347-359.
- AULD (S. J. M.). — *Journ. of Agricultural Science*, 1913, **5**, 4, p. 45.
- BARISHAC. — Les tourteaux cyanhydriques. *Ann. des Falsif.*, 1920, **13**, p. 487.
- BENASSAYAG. — Farine de moutarde et farine de lin déshuillée. *Thèse Doct. Univ. Paris (Pharm.)*, 1928, p. 48-50.

- BESSÉ (Mlle Cl.). — Contribution à l'étude des graines et des huiles de Ricin. *Thèse Doct. Univ. Paris (Pharm.)*, 1929, p. 9.
- Bible. — Exode, XXXIX. — Citée par HEUZÉ (G.). — Les plantes industrielles. Paris, 1893, **1**, p. 3.
- BLARINGHEM. — Etudes sur la sélection du lin. *Rev. Bot. appl. et Agric. colon.*, 1923, **3**, n° 17, p. 3 à 25 ; 1924, **4**, n° 38, p. 633 à 651 et n° 39, p. 737 à 745 ; 1926, **6**, n° 56, p. 193 à 204.
- Board of Agriculture. — Hydrocyanic acid from Linseed cake. *Journ. of the Board of Agriculture*, 1912, **10**, 8, p. 30.
- BOUSSINGAULT et PAYEN. — Sur les engrais et leurs valeurs comparées. *Ann. Chim. et Phys.*, 1841, [3], **3**, p. 65-101, et 1842, [3], **6**, p. 449-464.
- BRIOUX (Ch.). — L'acide cyanhydrique des tourteaux de lin. *Ann. des Falsif.*, 1921, **14**, p. 23 à 27.
- BUIGNET. — Mémoire sur le cyanure double de potassium et de cuivre. *Journ. Pharm. et Chim.*, 1859, [3], **35**, p. 168 à 182.
- BUSSARD (L.) et BRIOUX (Ch.). — Tourteaux. Paris, 1925, p. 226 et 227.
- CARLES (P.). — Graine, farine de lin et cataplasmes. *Bull. Soc. Pharm. de Bordeaux*, 1899, **30**, p. 193-201.
- CHANCEL (J.-J.-L.). — Sur un empoisonnement des bestiaux par le pain d'amandes du Prunier des Alpes. *Journ. Pharm.*, 1817, [2], **3**, p. 275 à 277.
- CHARAS. — Pharmacopée royale galénique et chimique. Paris, 1693, I, p. 425 et 427.
- Codex medicamentarius, seu Pharmacopœa parisiensis* :
Paris, 1698 : graine de lin, p. 117 et 104.
Paris, 1732 : huile de lin, p. 120.
Id., 1748, 1758, 1760.
- Codex medicamentarius gallicus* :
Paris, 1818, p. 33, 37 et 341.

- Paris, 1837, Appendice thérapeutique, 1841, p. 193.
Paris, 1866, p. 313, 347, 364 et 610.
Paris, 1884, p. 463 et 524.
Paris, 1908, p. 378, 543 et Supplément, 1925, p. 81.
- COFFEY (S.). — The effect of heating linseed oil under pressure at constante temperature. *Journ. Soc. Chem. Ind.*, 1921, **40**, p. 19. T.
- COLLIN (E.) et PERROT (Em.). — Les résidus industriels de la fabrication des huiles et des essences. Paris, 1904, p. 195 à 208.
- COLLINS (S. H.). — The rate of evolution of hydrocyanic acid from under digestive conditions. *Journ. of the Soc. Chem. Ind.*, 1912, **31**, p. 507.
- COLLINS (S. H.) and BLAIR (H.). — The rate of liberation of hydrocyanic acid from linseed. *The Analyst*, 1914, **39**, n° 455, p. 70-72.
- Conditions de vente de l'huile de lin. — Analyse Standard. *Bull. des Mat. grasses, Marseille*, 1929, **7**, p. 203.
- CORNEVIN. — Des résidus industriels dans l'alimentation du bétail. Paris, 1892, p. 222 et 223.
- DÉCUGIS (B.). — Les tourteaux de graines oléagineuses. Toulon, 1876, p. 3 ; p. 311 et 338.
- DENIGÈS (G.). — Nouvelle méthode pour le dosage de l'acide cyanhydrique. *Journ. Pharm. et Chim.*, 1894, [5], **29**, p. 10 et 64.
- DORVAULT. — L'Officine, 5^e édit., Paris, 1858, p. 384.
- DUCHARTRE. — Sur l'aleurone. *Journ. Pharm. et Chim.*, 1867, [4], **5**, p. 290.
- DUNSTAN (W.), HENRY (T. A.) and AULD (S. J. M.). — The Occurence of Phaseolunatin in common Flax. *Proc. of the Roy. Soc. of London*, 1906, B, **78**, p. 145-152.
- FILTER (P.). — Die Herkunftsermittlung der Leinsaaten des Handels. (Mitteilung der Landwirtschaftlichen Kontrollstation in Berlin). *Die landwirtschaftlichen Versuchs-Stationen*, 1919, **93**, p. 221 à 246.

FORDOS et GÉLIS. — Analyse du cyanure de potassium du commerce. *Journ. Pharm. et Chim.*, 1853, [3], **23**, p. 48 à 50.

Formulaire pharmaceutique des Hôpitaux militaires français :

Paris, 1821, p. 177.

Paris, 1930, p. 359.

FRITSCH (J.). — Culture des plantes oléagineuses et textiles. Paris, 1907, p. 125.

GAROLA. — Contributions à l'étude des tourteaux alimentaires. Chartres, 1892, p. 6.

GUÉRIN (G.) et GONET. — Modification du procédé de BUIGNET pour le dosage de l'acide cyanhydrique dans l'eau de laurier-cerise. *Ann. Chim. analyt.*, 1909, **14**, p. 266 et : *Journ. Pharm. Chim.*, 1909, **29**, p. 234.

GUIGNARD (L.). — Le haricot à acide cyanhydrique. *Bull. Sc. pharmacol.*, 1906, **13**, p. 415 à 418.

— La recherche et le dosage de l'acide cyanhydrique dans les haricots. *Ann. des Falsif.*, 1916, **9**, p. 303.

HANUS (J.). — Die Anwendung von Jodmonobromid bei der Analyse von Fetten und Oelen. *Zeitschr. für Unters. Nahr- und Genussm.*, 1901, **4**, p. 913-920.

HARTIG (Th.). — Ueber das Klebermehl. *Botan. Ztg.*, 1855, **13**, p. 881.

HENRY (T. A.) and AULD (S. J. M.). — The occurrence of cyanogenetic Glucosides in feedings-stuffs. *Journ. of Soc. Chem. Industry*, 1908, **27**, p. 430.

HEUZÉ (G.). — Les plantes industrielles. Paris, 1893, I, p. 3; p. 4 et 5.

HITIER (H.) et DE SAINT-MAURICE (R.). — Plantes industrielles. Paris, 1913, p. 15 et 17.

HOEFER. — Histoire de la chimie. Paris, 1866, **2**, p. 232.

HOLMBCE. — Empoisonnement cyanhydrique par des tourteaux de lin. *Norsk Veterinærtidsskrift*, 1926, par *Journ. Pharm. de Belgique*, 1927, **9**, p. 472.

JORISSEN (A.). — Recherches sur la germination des graines de lin et des amandes douces. *Bull. Acad. Roy. Sc. de Belgique*, 1884, [3], **8**, p. 736.

JORISSEN (A.) et HAIRS. — Sur un nouveau glucoside retiré du *Linum usitatissimum*. *Bull. Acad. Roy. Sc. de Belgique*, 1887, [3], **14**, p. 923.

— La linamarine. Nouveau glucoside fournissant de l'acide cyanhydrique par dédoublement et retiré du *Linum usitatissimum*. *Bull. Acad. Roy. Sc. de Belgique*, 1891, [3], **21**, p. 529.

JUMELLE (H.). — Les huiles végétales. Paris, 1921, p. 26 à 61; p. 293 et 294.

KOHN-ABREST (E.). — Etude chimique sur les graines dites « Pois de Java ». *C. R. Acad. des Sciences*, 1906, **142**, p. 586.

— Les tourteaux de lin cyanhydriques. *Ann. des Falsif.*, 1920, **13**, p. 482.

KOHN-ABREST (E.) et RICARDONI (J.). — Nouvelle méthode de dosage de l'acide cyanhydrique des végétaux cyanogénétiques. *Ann. des Falsif.*, 1923, **16**, p. 583 à 586.

KOHN-ABREST (E.). — Traité de chimie toxicologique, Paris, 1924, I, p. 334.

LARBALÉTRIER. — Les tourteaux de graines oléagineuses comme aliments et engrais. Paris, 1895, p. 184.

LAZARKÉVITCH (N. A.). — Le lin, sa culture et son industrie. Paris, 1925.

La Vie économique des Soviets ; citée par le journal « *La Croix* », 8 mars 1930.

LEATHER. — *Agric. Journ. India*, 1906, **1**, p. 225.

LÉMERY. — Traité universel des Drogues simples. Paris, 1698, p. 104 ; p. 117.

— Pharmacopée Universelle. Paris, 1725, p. 882.

LEWKOWITSCH. — Chemical Technology and Analysis of Oils, Fats and Waxes. London, 1922, **2**, p. 45 à 67.

- LIEBIG. — Verfahren zur Bestimmung des Blausäuregehaltes der medicinischen Blausäure, des Bittermandel und Kirschchlorbeerwassers. *Annalen*, 1851, **77**, p. 102 à 107; *Journ. Pharm.*, 1851, [3], **19**, p. 291 à 299.
- MICHOTTE (F.). — Le lin. Culture et exploitation. Causes de sa décadence. Moyens d'y remédier. Paris, 1928, p. 245, 355, 360.
- PFEFFER (W.). — Untersuchungen über die Proteinkörner und die Bedeutung des Asparagins beim Keimen der Samen. *Pringsheim's Jahrbücher für wissenschaft. Botanik*, 1872, **8**, p. 429 et suivantes.
- PLANCHON (G.) et COLLIN (E.). — Les drogues simples d'origine végétale. Paris, 1896, II, p. 683.
- RABAK (F.). — Influence on liseed oil of the geographical source and variety of Flax. *U. S. Department of Agriculture*, 1920, *Bull.* N° 655.
- ROBIQUET et BOUTRON-CHARLARD. — Nouvelles expériences sur les amandes amères et l'huile volatile qu'elles fournissent. *Analyse des Trav. Acad. Roy. Sciences*, 1830, p. 25; *Journ. Pharm.*, 1831, [2], **17**, p. 144-152.
- ROTHÉA (F.). — Les tourteaux de lin à glucoside cyanogénétique. *Ann. des Falsif.*, 1921, **14**, p. 142 à 148.
- SCHEELE. — *Opuscula*, 1782, **2**, p. 48.
- SCHRADER. — Expériences sur l'acide prussique contenu dans les plantes. *Journ. Phys.*, 1802, **56**, p. 224-225.
- SIEBOLD. — On hydrocyanic acid. *Brit. Pharm. Confer. Trans.*, 1874, p. 565 à 570; *Pharmac. Journ.*, 1875, **5**, p. 195 à 197.
- SOUBEIRAN (E.) et GIRARDIN (J.). — Mémoire sur les tourteaux de graines oléagineuses. *Journ. Pharm.*, 1851, [3], **19**, p. 87-103.

- SOUÈGES (R.). — Développement et structure du tégument séminal chez les Solanacées. *Ann. Sc. Natur. (Botanique)*, 1907, [9], **6**, p. 1 à 124.
- Développement de l'embryon chez le *Linum catharticum* L. *Bull. Soc. botan. de France*, 1924, [4], **24**, p. 925 à 938.
- STAMM (J.). — La phénolphtaline et la fluorescine réactifs de l'acide cyanhydrique. *Pharmacia* (Esthonie), 1924, **4**, n° 1, p. 18-30 ; *Journ. Pharm. Chim.*, 1924, [7], **30**, p. 203-205 ; *Ann. des Falsif.*, 1924, **17**, p. 494.
- Statistiques des productions de graine de lin. *Rev. inter. Renseig. agricoles, Rome*, 1927, **2**, 18, p. 1377-1379 ; 1930, **21**, 3^e part., p. 26.
- STECKER (A.). — Ueber einem neuen aus Aldehyd-Ammoniak und Blausäure entstehenden Körper. *Ann. der Chem.*, 1854, **91**, p. 349 à 351 ; *Annales de Chimie*, 1855, **43**, p. 237-238.
- VAUQUELIN. — Expériences qui démontrent la présence de l'acide prussique tout formé dans quelques substances végétales. *Annales de Chimie*, 1803, [1], **45**, p. 206.
- VIREY (J. J.). — Sur les macarons aux amandes amères. *Journ. Pharm.*, 1816, [2], **2**, p. 204.
- Sur le tapioca ou tapiaca, aliment nouveau apporté en Europe. *Journ. Pharm.*, 1817, [2], **3**, p. 41.
- VOLHARD (J.). — Ueber eine neue Methode der massanalytischen Bestimmung des Silbers. *Journ. für praktische Chemie*, 1874, [2], **9**, p. 217 ; *Journ. Pharm. et Chim.*, 1874, [4], **19**, p. 483-485.
-

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	1
PLAN DE L'OUVRAGE	7

PREMIERE PARTIE

Etude de la recherche et du dosage de l'acide cyanhydrique dans la graine de lin

<i>Chapitre premier.</i> — La culture du lin	9
<i>Chapitre II.</i> — La graine de lin dans les pharmacopées françaises	20
<i>Chapitre III.</i> — Historique de la découverte de l'acide cyanhydrique dans la graine de lin	34
<i>Chapitre IV.</i> — Recherche de l'acide cyanhydrique dans la graine de lin	37
<i>Chapitre V.</i> — Dosage de l'acide cyanhydrique dans la graine de lin	39
Etude comparée des différentes méthodes de dosages	39
Application à la graine de lin	45

DEUXIEME PARTIE

Etude du tourteau de lin

<i>Chapitre premier.</i> — Le travail de la graine de lin dans les huileries	61
--	----

<i>Chapitre II.</i> — La toxicité du tourteau de lin : Ses emplois dans l'alimentation du bétail (Historique)	66
<i>Chapitre III.</i> — Teneurs en acide cyanhydrique des tourteaux de lin	79
<i>Chapitre IV.</i> — Etude des tourteaux de lin obtenus au laboratoire par dégraissage de la graine de lin par les dissolvants	85
<i>Chapitre V.</i> — Emploi du tourteau de lin en pharmacie	93

TROISIEME PARTIE

Etude de l'huile de lin

<i>Chapitre premier.</i> — L'huile de lin dans les pharmacopées françaises	99
<i>Chapitre II.</i> — Extraction de l'huile de lin par différents solvants	102
<i>Chapitre III.</i> — Etude sommaire des huiles extraites par solvants	109
<i>Chapitre IV.</i> — Rendement en huile et teneur en acide cyanhydrique de la graine de lin	120
CONCLUSIONS	123
INDEX BIBLIOGRAPHIQUE	127
